

SÉRIE A, N° 1442

N° D'ORDRE :

2309

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel CHALONGE

Aide-Astronome à l'Observatoire de Paris

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SPECTRES CONTINUS DE
L'ATOME ET DE LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

30 NOVE 1933

Soutenues le Novembre 1933 devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY

Président.

A. COTTON

E. ESCLANGON.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1442

N° D'ORDRE :

2309

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel CHALONGE

Aide-Astronome à l'Observatoire de Paris

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SPECTRES CONTINUS DE
L'ATOME ET DE LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Novembre 1933 devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY	<i>Président.</i>
A. COTTON	} <i>Examineurs</i>
E. ESCLANGON.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)
G. URBAIN..... Chimie générale.
EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
H. ABRAHAM..... Physique.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON..... Physique.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
CHARLES PÉREZ... Zoologie.
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée.
P.-A. DANGEARD... Botanique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique..
EUGÈNE BLOCH..... Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON... Astronomie.
L. BLARINGHEM... Botanique.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
H. BEGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE..... Théories physiques.
G. RIBAUD..... Etude des combustibles.

Professeurs



E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P.C.N.)	PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
A. GUILLET..... Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS Chimie organ.
M. GUICHARD... Chimie minérale.	CHRETIEN..... Optique appliquée.
A. MICHEL-LEVY Pétrographie.	FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT..... Physique.	P. JOB..... Chimie générale.
E. DARMOIS..... Physique.	LABROUSTE..... Physique du Globe.
A. DEBIERNE... Radioactivité.	PRENANT..... Zoologie.
L. DUNOYER... Optique appliquée.	VILLEY..... Méc. phys. et expér.
M. JAVILLIER... Chimie biologique.	G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
L. JOLEAUD... Paléontologie.	R. COMBES..... Sc. Natur. (P. C. N.).
H. MOUTON..... Chimie physique.	GARNIER..... Méc. Rationnelle.
F. PICARD..... Zool. (Ev. êtres org.)	PÉRES..... Méc. des fluides.
ROBERT-LÉVY... Zoologie.	HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
M. FRECHET... Calcul des probab.	LAUGIER..... Physiologie génér.
et phys. math.	TOUSSAINT..... Technique aéronaut.
FOCH..... Méc. exp. des fluides.	M. CURIE..... Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A Messieurs Ch. FABRY et A. COTTON

*Hommage de profonde gratitude
et de respectueuse affection.*

A MA MÈRE

RECHERCHES SUR LES SPECTRES CONTINUS DE L'ATOME ET DE LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE

Par DANIEL CHALONGE

INTRODUCTION

On a longtemps considéré la discontinuité comme un caractère essentiel des spectres des gaz. Les spectres continus auraient été le propre de la matière condensée, par exemple des solides et des liquides incandescents. A la vérité, on avait reconnu depuis de nombreuses années (1) que l'hydrogène pouvait émettre un rayonnement continu, mais on n'avait attaché aucune importance à ce fait pas plus qu'aux observations de même nature qui avaient pu être faites depuis.

On sait aujourd'hui que, par des mécanismes divers, les gaz peuvent tous donner naissance à des spectres continus, plus ou moins intenses et plus ou moins faciles à observer (2) et (70). L'un d'eux même, l'hydrogène, peut émettre dans certaines conditions un spectre d'une intensité et d'une étendue telles, qu'on l'utilise fréquemment comme source dans des études d'absorption.

Comment les théories modernes peuvent-elles rendre compte de ces émissions continues ? Il existe plusieurs processus principaux d'émission. Je n'examinerai ici que les

deux dont nous rencontrerons l'exemple dans ce travail. Je resterai sur le terrain de l'ancienne théorie des quanta, qui permet des explications qualitatives simples.

Lorsqu'un atome ou une molécule passe d'un premier état, d'énergie E' à un second d'énergie $E'' < E'$, il y a émission d'une radiation de fréquence ν telle que :

$$E' - E'' = h\nu. \quad (1)$$

Si le centre émetteur peut exister dans une série discrète d'états quantifiés, les nombres E' , E'' , constituent une suite discontinue, et, à chacun des différents couples d'états qu'il est permis de considérer la relation (1) fait correspondre une raie du spectre d'émission (un raisonnement analogue est valable pour l'absorption). Mais il peut arriver que, dans certaines conditions, le centre émetteur puisse exister dans une suite continue d'états non quantifiés. L'un des nombres E' ou E'' peut alors prendre une suite continue de valeurs, et la relation (1) définit une radiation d'un spectre continu.

Le centre émetteur peut prendre cette suite continue de valeurs, lorsqu'il est dissocié en deux parties, par exemple atome dissocié en ion et électron, ou molécule dissociée en deux atomes neutres ou excités : les deux éléments constitutifs du centre peuvent alors avoir l'un par rapport à l'autre des vitesses quelconques, ce qui explique que l'énergie totale de l'ensemble puisse prendre une suite continue de valeurs. Deux cas sont à considérer, suivant que E' n'est pas quantifié (spectre de recombinaison) ou que c'est E'' (spectre de dissociation).

1. Spectres de recombinaison. — Dans l'état initial, d'énergie E' , le centre émetteur est dissocié ; ce sera, par exemple, un atome dissocié en un ion et un électron libre ⁽¹⁾. La recom-

(1) Ce pourrait être également une molécule dissociée en une molécule ionisée et un électron ; ou encore un atome neutre d'halogène et un électron, etc.

binaison se fait et le nouveau centre formé s'arrête à l'état quantifié E'' . Il y a émission d'un spectre continu, et il est facile de voir que ce spectre doit, si l'on est dans le cas d'un atome, faire suite à une série spectrale. Si, en effet, nous considérons un électron « lumineux », il peut décrire, depuis l'orbite fondamentale, une suite discrète d'orbites elliptiques quantifiées d'énergie négative jusqu'à une orbite limite d'énergie nulle (fig. 1). Les transitions entre les orbites péri-

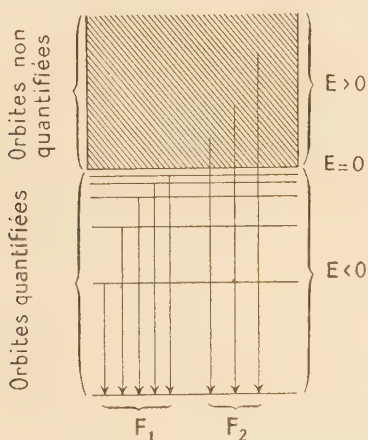


Fig. 1. — Les traits horizontaux représentent les niveaux d'énergie correspondant aux diverses orbites et les distances qui les séparent sont proportionnelles aux différences entre ces énergies.

phériques et les orbites centrales donnent naissance aux diverses séries de raies (les flèches F_1 correspondent aux premières raies d'une de ces séries). Mais il existe, en plus de ces orbites elliptiques quantifiées, une suite continue d'orbites hyperboliques non quantifiées d'énergie positive : ce sont les trajectoires de l'électron libre dans l'atome ionisé. Le passage entre ces orbites non quantifiées et les orbites quantifiées intérieures (passage qui s'accompagne nécessairement de la recombinaison de l'électron avec l'ion) donne

naissance aux spectres continus, et il est évident sur la figure 1 que ces spectres font suite aux diverses séries du côté de l'ultra-violet (les flèches F_2 correspondent à des radiations du spectre continu lié à la série dont les raies sont marquées).

Ces spectres de recombinaison sont très fréquents : ceux des métaux alcalins sont connus et ont déjà été l'objet d'études nombreuses tant en émission qu'en absorption. Par contre, celui de l'hydrogène n'avait pu être observé, jusqu'à ces dernières années, que dans certains spectres stellaires.

2. Spectres de dissociation ⁽¹⁾. — Il peut arriver qu'une molécule qui se trouve dans un état d'excitation E' retombe dans un état moins excité instable et se dissocie, par suite, en deux atomes. L'énergie E'' du système des deux atomes pouvant alors prendre une suite continue de valeurs nous pouvons bien prévoir l'émission d'un spectre continu.

Ce fait se présente, en particulier, pour la molécule d'hydrogène. La molécule d'hydrogène peut exister dans deux séries d'états (fig. 2) qui se différencient par le fait que, dans les premiers, les spins des deux électrons sont antiparallèles (niveaux de simplets) tandis que, dans les autres, ils sont parallèles (niveaux de triplets). Les transitions entre deux niveaux de la première série ou entre deux niveaux de la seconde donnent naissance respectivement aux raies de simplets (flèche f_1) et aux raies de triplets (flèche f_2). Il n'existe pas de raies d'intercombinaison, c'est-à-dire que les transitions entre états de simplets et états de triplets, accompagnées d'émission ou d'absorption, sont

(1) En allemand « Zerfallsleuchten ». Le nom de spectre de dissociation pourrait s'appliquer aux spectres d'absorption complémentaires des précédents : cette absorption continue s'accompagne en effet de l'ionisation de l'atome, c'est-à-dire de sa dissociation en ion et en électron. Nous le réserverons aux spectres d'émission.

impossibles. A l'état normal, la molécule d'hydrogène se trouve dans un état de simplet, les deux électrons décrivant les orbites fondamentales avec leurs spins antiparallèles. Si, par suite de l'excitation électrique, la molécule se trouve transportée dans un état de triplet (flèche f_3) ⁽¹⁾, elle tend à revenir, en un ou plusieurs sauts (par exemple flèches f_2, f_4) accompagnés d'émission de radiations, vers un état de triplet moins excité. Et cet état moins excité serait identique à l'état

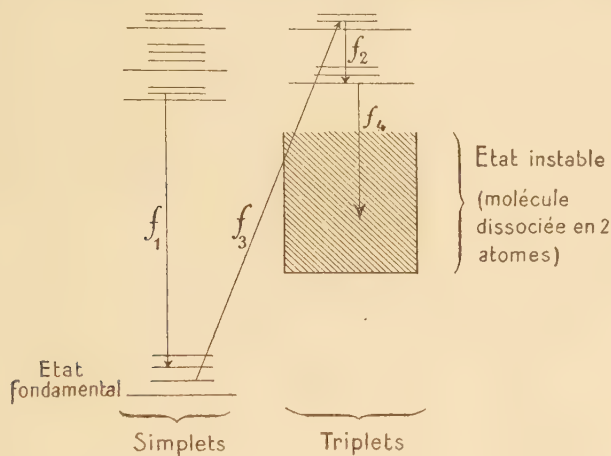


Fig. 2. — Voir la note qui accompagne la figure 1.

normal avec la seule différence que les spins des électrons seraient parallèles. Or la mécanique ondulatoire montre qu'un tel état est impossible : autrement dit, aussitôt la molécule parvenue à cet état électronique, elle se dissocie en deux atomes possédant l'un par rapport à l'autre une vitesse plus ou moins grande. Donc au terme de la transition

(¹) Cette flèche f_3 indique une transition entre un niveau de simplet et un niveau de triplet, mais ceci n'est pas en contradiction avec ce qui vient d'être dit : l'énergie nécessaire au passage a été fournie par un choc et non par absorption de rayonnement.

envisagée, on doit observer l'émission d'une radiation de spectre continu avec dissociation de la molécule (flèche f_4). Hopfield (67) a découvert récemment dans la région de Lyman un spectre continu intense de la molécule d'hélium : il lui suppose une origine analogue à celle qui vient d'être proposée pour l'hydrogène.

L'étude du spectre continu de la molécule d'hydrogène a été l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années. Des théories variées ⁽¹⁾ ont été proposées avant que l'on parvienne à celle qui vient d'être sommairement exposée et qui a été émise par Winans et Stueckelberg (3). C'est l'étude des conditions les meilleures de production de ce spectre en vue d'applications pratiques, étude faite en collaboration avec M. Lambrey (4), qui a été à l'origine des recherches qui vont être exposées. Ce travail a été poursuivi dans le but de vérifier la théorie précédente (5) puis étendu à l'étude du spectre continu de l'atome (6). Enfin, l'examen de quelques spectres stellaires (7) a permis de contrôler et de confirmer quelques résultats déjà annoncés ailleurs.

Ces recherches ont été poursuivies dans le Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Sorbonne, sous la direction de M. Ch. Fabry. Je suis heureux d'exprimer à M. Fabry ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mon travail, pour les conseils qu'il m'a prodigués, et pour l'aide matérielle qu'il m'a constamment fournie. Toute la partie photométrique de cette étude a été faite à l'aide du microphotomètre enregistreur du Laboratoire des Recherches Physiques. Je remercie très vivement M. Cotton, directeur de ce Laboratoire, de nous avoir encouragés, M. Lambert et moi, à construire et à perfectionner cet appareil, de nous en avoir fourni les moyens

(1) Je n'en donne pas la liste. Des bibliographies très complètes sont contenues en particulier dans les travaux de Mecke et de Finkelburg (2).

matériels et de m'avoir donné toutes les facilités pour l'utiliser librement.

Les déterminations spectroscopiques dans le rouge extrême et le début de l'infra-rouge ont pu être faites grâce à la grande obligeance de M. Calzavara, Directeur de la Manufacture des Produits Chimiques Purs, qui m'a fourni les plaques nécessaires et a mis à ma disposition pendant plusieurs semaines les ressources de son laboratoire : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie M. Jules Baillaud, astronome à l'Observatoire de Paris, d'avoir bien voulu me confier les beaux spectres stellaires qu'il a pris au Pic du Midi, et de m'avoir permis d'en faire l'étude photométrique.

J'exprime enfin ma reconnaissance à M. Léon Bloch pour les conseils qu'il m'a bien souvent donnés, à mes collègues et au personnel des deux Laboratoires de Physique de la Sorbonne dont j'ai eu si souvent l'occasion d'apprécier l'aide et l'amicale collaboration.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes et artifices de photométrie photographique employés dans ces recherches.

Au cours de ces recherches, le problème le plus fréquemment rencontré a été la comparaison de spectres continus de provenances diverses ou produits dans des conditions d'excitation variables. Or un spectre continu se caractérise : 1° par ses limites, lorsque celles-ci sont nettement déterminées ou observables, ce qui n'était pas le cas ici ; 2° par la loi suivant laquelle l'énergie est distribuée entre les diverses radiations qui le constituent, c'est-à-dire, d'une façon abrégée, par la forme de sa courbe d'énergie. Il s'agissait donc de comparer les courbes d'énergie de deux spectres continus. Ces comparaisons ont toutes été faites par photométrie photographique.

Méthode. — J'ai utilisé, en principe, la méthode la plus classique de photométrie photographique.

Soient S et S' les spectres continus. On photographie au moyen d'un même appareil dispersif, sur une même plaque, et avec le même temps de pose, les deux spectres S et S'. Toutefois l'un des deux spectres, S par exemple, est pris six fois, en $s_1, s_2, \dots, s_6$, sur la plaque, le temps de pose restant toujours le même, mais l'intensité des diverses radiations qui pénètrent dans le spectrographe étant réduite, au moyen d'un dispositif convenable, dans un certain rapport qui va en croissant lorsque l'on passe d'une pose à la suivante : r_1 pour s_1, r_2 pour s_2 , etc. Pour S' on choisit un

rapport d'affaiblissement tel que la densité de chaque point de l'image photographique correspondante s' soit comprise entre les densités des points de même longueur d'onde des spectres extrêmes s_1 et s_6 . Après développement ⁽¹⁾, lavage et séchage, les divers spectres sont étudiés au microphotomètre enregistreur ⁽²⁾.

Les enregistrements des spectres $s_1, s_2 \dots s_6$, fournissent les éléments nécessaires au tracé des courbes de gradation (densité photographique, fonction du logarithme de l'intensité ⁽³⁾) relatives aux diverses longueurs d'onde. Et ce réseau de courbes permet de comparer les intensités des deux spectres continus radiation par radiation.

Ces généralités rappelées, voyons comment ont été résolues quelques-unes des difficultés rencontrées.

(1) Le révélateur était en général le révélateur à fort contraste indiqué par Baldet (8) et les précautions classiques étaient prises pour assurer l'uniformité de développement : grande quantité de révélateur, agitation de la plaque, etc...

(2) Cet appareil, que j'ai construit en collaboration avec M. Lambert, a été décrit dans la *Revue d'Optique* (9) et je ne reviendrai pas ici sur sa description. Je rappellerai seulement que, de tous les appareils similaires construits jusqu'ici, celui-ci semble être l'un des mieux adaptés aux études quantitatives (c'est d'ailleurs en vue de telles études qu'il a été établi). L'ordonnée d'une courbe mesurée à partir de la position du spot qui correspond à une opacité infinie, est proportionnelle à la transparence du point correspondant du spectre. Or cet appareil permet d'obtenir des enregistrements sur des feuilles 30×30 cm., c'est-à-dire de comparer des ordonnées de 5 mm. (des ordonnées plus petites seraient insuffisamment déterminées, par suite de l'épaisseur du trait) à des ordonnées 50 à 60 fois plus grandes, ce qui correspond à une différence de densité de 1,7. Il est bon, si l'on veut éviter de multiplier le nombre des enregistrements, de pouvoir comparer directement des densités aussi différentes.

(3) Ou, ce qui revient absolument au même ici, logarithme de l'ordonnée sur l'enregistrement du point de longueur d'onde λ (cette ordonnée étant mesurée à partir de la droite d'opacité infinie) fonction du logarithme du rapport d'affaiblissement r .

Affaiblissement dans un rapport connu des diverses radiations d'un spectre. — Le procédé théoriquement le plus simple consisterait à s'adresser à des écrans neutres de densités connues que l'on interposerait sur le trajet de la lumière. Malheureusement il n'est pas facile de réaliser des écrans suffisamment neutres dans un intervalle de longueurs d'ondes aussi étendu que celui considéré (qui allait dans un cas, de 2.400 à 9.000 Å). Lorsque l'une des deux sources dont il s'agit de comparer les spectres continus possède une brillance uniforme dans un angle solide susceptible de couvrir la lentille collimatrice⁽¹⁾ du spectrographe utilisé, le moyen le plus simple de faire varier dans des rapports connus l'intensité admise à tomber sur la plaque, est le suivant [il a déjà été employé par divers auteurs, en particulier par MM. Fabry et Buisson (10)] : on place successivement sur la lentille collimatrice une série d'écrans percés d'une ouverture rectangulaire dont un côté, parallèle à l'arête du prisme, est variable d'un écran à l'autre, et dont l'autre, de largeur constante, est parallèle à la base. On fait ainsi varier l'intensité proportionnellement à la hauteur de l'ouverture, sans modifier le pouvoir de résolution du prisme.

Mais, dans la plupart des cas, les sources à comparer étant des capillaires de tubes à décharges observés en bout, on ne peut admettre l'uniformité d'éclairement de la lentille collimatrice. On réalise alors l'affaiblissement du faisceau admis dans le spectrographe de la façon suivante : un achromat quartz-fluorine⁽²⁾ projette sur le plan de la fente une image de l'entrée du capillaire et, sur cet achromat, on peut placer une série de grilles de fils métalliques plus ou moins serrées, qui arrêtent partiellement la lumière. Ces

(1) C'était le cas notamment pour l'étalon Féry à acétylène.

(2) D'une façon plus précise, un système de deux triplets quartz-fluorine ayant chacun une distance focale de 30 cm.

grilles sont étalonnées et jouent ainsi le même rôle que des écrans continus, sur lesquels elles ont la très grosse supériorité d'être neutres. Toutefois, leur étalonnage et leur emploi demandent quelque attention ⁽¹⁾. Cet étalonnage peut se faire de deux façons différentes : 1^o l'opacité des diverses grilles peut être mesurée directement en les plaçant sur le trajet du faisceau qui illumine la cellule du microphotomètre enregistreur, dans une région suffisamment large et suffisamment parallèle de ce faisceau ; cette méthode a l'avantage d'être très rapide mais l'inconvénient grave d'utiliser un faisceau lumineux différent de celui qui pénètre dans le spectrographe et pouvant donner lieu à des phénomènes de diffraction différents ; 2^o le mieux est de faire l'étalonnage des grilles sur l'appareil même où elles sont utilisées, et dans les conditions même de leur emploi ; il suffit pour cela de substituer au tube à décharges une source large, de brillance bien uniforme, telle que le globe d'une lampe Philips Argenta. La lentille collimatrice étant ainsi très uniformément éclairée, on peut avoir recours, pour tracer les courbes de gradation, aux diaphragmes rectangulaires placés sur cette lentille. On prend donc une série de douze spectres par exemple, toujours avec le même temps de pose, les six premiers étant affaiblis avec les diaphragmes rectangulaires, les six autres avec les grilles et l'on peut déterminer ainsi la densité des grilles. Ces densités ont pu ainsi être mesurées avec une précision qui ne dépassait pas 0,02, mais qui était néanmoins très suffisante ⁽²⁾. Ces déterminations étaient faites dans la partie visible du spectre, l'ampoule de la lampe arrêtant l'ultra-violet, mais on peut admettre que la densité de chaque écran est indépendante de la longueur d'onde. Ces densités étaient pour les diverses grilles 0 ; 0,15 ; 0,37 ; 0,56 ; 0,78 ; 0,98.

(1) Voir à ce sujet le travail de Harrison (11).

(2) De légères déformations des grilles, ou des différences dans la façon de les placer dans le faisceau, peuvent expliquer ces variations.

Comparaison de deux sources de brillances très différentes.

— Si ces brillances sont dans un rapport nettement supérieur à 10, par exemple 100 ou 1000, les grilles précédentes ne peuvent suffire pour rendre comparables les éclairissements de la plaque dans les deux cas : on peut alors songer à ajouter un écran absorbant supplémentaire sur le trajet du faisceau le plus intense ; cet écran ne peut être facilement remplacé par une grille, car la réalisation d'une grille très opaque n'est pas sans difficultés. Or un écran absorbant est en général sélectif et demande à être étalonné. Aussi procédait-on en général de la façon suivante : si la loi de réciprocité — densité photographique $d = f(I \times t)$, où I et t désignent respectivement l'intensité et le temps de pose — était exacte, il suffirait au lieu de réduire I , de réduire t , ce qui est très simple. Mais il faut admettre en réalité une loi peu différente de $d = f(I \times t^p)$, où p est un exposant voisin de 1 et sensiblement indépendant de la longueur d'onde (en réalité très lentement variable avec λ). Si donc on passe d'un temps de pose t_1 à un temps de pose plus court t_2 (les deux temps de pose restant du même ordre de grandeur), tout se passe comme si, le temps de pose restant t_1 , l'intensité était réduite dans le rapport $\left[\frac{t_2}{t_1}\right]^p$, rapport inconnu si l'on ne connaît pas p mais pratiquement indépendant de la longueur d'onde. Or dans la plupart des problèmes qui seront envisagés nous verrons que le point important était de comparer la forme des courbes d'énergie des deux spectres S et S' , c'est-à-dire de déterminer la loi de variation avec la longueur d'onde du rapport $\frac{i'}{i}$ des intensités d'une même radiation dans les deux spectres, ce rapport pouvant d'ailleurs n'être connu qu'à un facteur constant près.

Il suffit donc, lorsque ce cas de deux sources de brillances très différentes se présente, de comparer les deux spectres, sur la même plaque, comme il a été indiqué plus haut, avec

toutefois la différence que le spectre S sera toujours photographié avec un certain temps de pose t et le spectre S' avec un autre temps de pose t' , ces temps de pose étant choisis de façon à donner des noircissements comparables. On pourra raisonner comme si S' avait été photographié avec le temps de pose t , mais préalablement affaibli dans un certain rapport inconnu (en réalité pas très différent de $\frac{t'}{t}$).

Comparaison de deux sources, l'une constante, l'autre intermittente. — Ce cas s'est présenté à plusieurs reprises lorsqu'il s'est agi de déterminer la loi de distribution de l'intensité dans les divers spectres continus de l'hydrogène par comparaison de ces spectres à ceux de sources incandescentes ayant une température de couleur déterminée, cratère positif de l'arc au charbon ou flamme de l'étalon Féry à acétylène. Les rayonnements de ces deux dernières sources étaient constants dans le temps alors que celui de l'hydrogène était intermittent, étant produit par le passage dans un tube de décharges alternatives. Était-il légitime d'appliquer à cette comparaison la méthode exposée plus haut et qui est valable pour des sources constantes ? Une étude spéciale a été consacrée à ce problème ⁽¹⁾. Elle peut se résumer ainsi : le même tube à hydrogène fut excité successivement par des décharges alternatives provenant du secondaire d'un transformateur alimenté par le secteur (50 périodes) et par le courant continu provenant d'un petit générateur à haute tension. Les courants étaient dans les deux cas, réglés de telle façon que les noircissements de la plaque obtenus avec un même temps de pose ⁽²⁾ soient comparables. Sur chaque plaque

(1) Cette étude a été faite au laboratoire de physique de l'Ecole Polytechnique (6)'.

(2) J'appelle temps de pose, dans le cas de la source intermittente, l'intervalle de temps qui sépare le commencement de la fin de la pose.

étaient prises 12 poses de même durée, 6 avec chaque mode d'excitation et avec les 6 grilles. Pour chaque plaque, les enregistrements des 12 spectres donnèrent deux groupes de 6 courbes s'intercalant les unes entre les autres (fig. 3) et constituant en réalité une même famille de courbes : autrement dit, il aurait été possible, par l'emploi de grilles con-

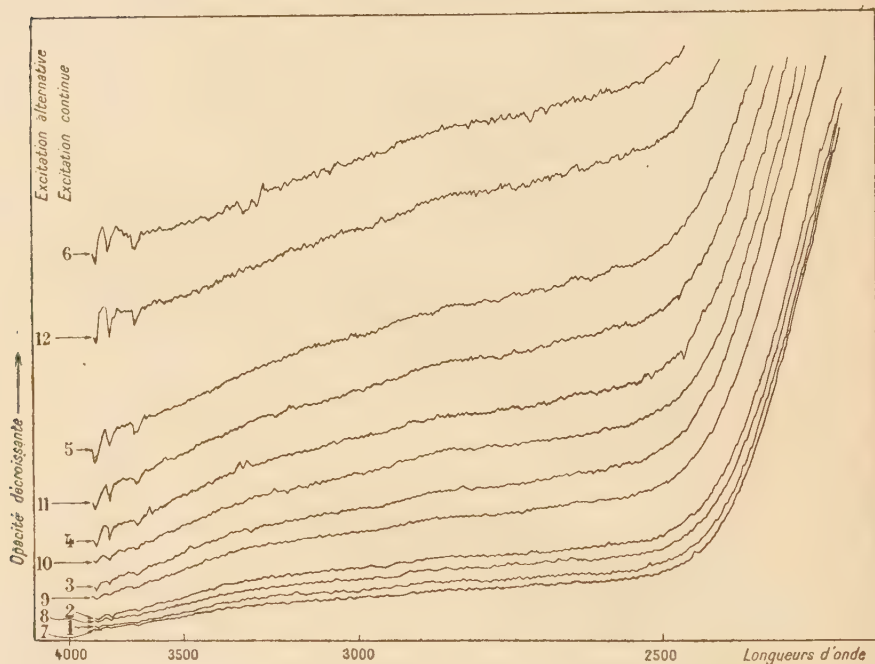


Fig. 3. — Les courbes 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7, 8, 9, 10, 11, 12 sont respectivement les enregistrements des spectres excités en courant continu et en courant alternatif.

venables, de faire correspondre à chaque spectre obtenu en courant alternatif un spectre absolument identique, mais obtenu en courant continu. Il est donc tout à fait légitime de comparer le spectre continu de l'hydrogène obtenu en décharges alternatives au spectre d'une source constante

dans le temps. Il faut bien remarquer que ce résultat n'a de sens que si, aux diverses phases d'une même alternance, le spectre de la source intermittente reste identique à lui-même, c'est-à-dire si les rapports d'intensité entre les diverses radiations sont conservés. L'expérience précédente montre que ceci est vrai pour l'hydrogène.

CHAPITRE II

Caractères propres et modes de production des spectres continus de l'atome et de la molécule d'hydrogène.

L'atome et la molécule d'hydrogène peuvent émettre des spectres continus et ces spectres ont été pendant longtemps l'objet de confusion, ni les caractères de chacun, ni les conditions dans lesquelles ils pouvaient l'un ou l'autre prendre naissance n'ayant été clairement définis. Le spectre continu de l'atome, plus difficile à observer au laboratoire était, depuis les premiers travaux de Bohr (12), expliqué théoriquement de façon au moins qualitative, alors que celui de la molécule, très facile à reproduire, était beaucoup moins aisé à justifier et son existence même était sans doute ignorée de beaucoup. Cela fait que le second pouvait être facilement pris pour le premier malgré cependant la très sérieuse difficulté qu'il n'est pas limité à la fin de la série de Balmer.

Au cours d'une série de recherches poursuivies avec l'aide de M. Ny Tsi Zé (6) dans le but de déterminer l'influence des conditions d'excitation sur l'émission continue des tubes à hydrogène, ces spectres continus ont pu être nettement différenciés.

Spectre de raies de l'atome et spectre de bandes de la molécule d'hydrogène. — On sait depuis longtemps que le spectre de raies extrêmement complexe qu'émet un tube à hydrogène traversé par des décharges électriques est la superposition de deux spectres dus l'un à l'atome, l'autre à la

molécule (13). Le premier se compose de plusieurs séries de raies bien connues, série de Lyman, de Balmer, de Paschen, etc... et sa théorie a été à l'origine du développement de la spectroscopie moderne. Le second — le spectre de raies multiples ou spectre secondaire — comprend deux groupes très complexes de raies situés l'un dans le visible, le proche infra-rouge et le commencement de l'ultra-violet, l'autre dans la région de Schumann : un très grand intervalle spectral dépourvu de raies, les sépare. Ce spectre a été très récemment débrouillé à la suite de nombreux travaux, en particulier de ceux de O. W. Richardson ⁽¹⁾ : c'est un spectre de bandes. Lorsqu'on excite de l'hydrogène sec contenu dans un tube par des décharges non condensées d'intensité faible, on observe principalement l'émission de la partie de grande longueur d'onde du spectre secondaire. A ce spectre se superposent toutefois les premières raies de la série de Balmer, H_α relativement intense, H_β plus faible, H_γ , H_δ qui deviennent rapidement indiscernables : la décharge dissocie donc en atomes un certain nombre de molécules, mais ces atomes, dont la vie moyenne est cependant fort longue ⁽²⁾, se recombinent très rapidement en molécules grâce à l'influence catalytique des parois et du métal des électrodes (15) si bien que la partie atomique du spectre est peu importante.

Pour produire le spectre de l'atome à l'état de pureté, il existe plusieurs moyens :

1^o *Emploi d'hydrogène humide.* — L'un deux indiqué par Wood (17), consiste à remplir un tube ordinaire d'hydrogène humide et à observer le spectre loin des électrodes. On explique cette action de l'eau de la façon suivante (15) :

(1) Une bibliographie importante sur ce sujet est contenue dans (14).

(2) Divers travaux s'accordent à donner à l'atome d'hydrogène une vie de l'ordre de la seconde, en particulier ceux de Wood (15) et de Bay et Steiner (16).

l'eau se déposant sur les parois qu'elle recouvre s'oppose à leur action catalytique de recombinaison, et le nombre des atomes libres se trouve considérablement accru ⁽¹⁾.

2° *Emploi de décharges condensées.* — On peut procéder autrement et chercher à augmenter le nombre des atomes libres non pas en s'opposant à leur recombinaison en molécules, mais en faisant croître considérablement le nombre des molécules dissociées à chaque décharge. Il suffit pour cela d'exciter l'hydrogène, qui peut être sec, par des décharges fortement condensées, dont chacune est en somme l'équivalent d'un courant très intense mais de très courte durée.

Si l'on emploie un tube contenant de l'hydrogène sec sous quelques millimètres de pression, et excité à l'origine par des décharges alternatives non condensées et si l'on condense progressivement ces décharges en mettant en dérivation aux bornes du tube un condensateur de capacité croissante ⁽²⁾, on constate qu'au fur et à mesure que la capacité augmente, l'intensité des raies d'origine moléculaire diminue en même temps que celle des raies de Balmer croît, et il arrive un moment où ces dernières restent pratiquement seules. L'accroissement de la pression de l'hydrogène favorise également le passage du spectre moléculaire au spectre atomique. C'est ainsi que si l'on excite le tube par des étincelles condensées tout en faisant croître progressivement la pression du gaz, sans modifier le circuit d'excitation, on constate que le spectre, surtout moléculaire aux basses pressions, tend à devenir graduellement purement atomique.

Spectres continus de l'atome et de la molécule. — En même

⁽¹⁾ Arnulf et Dunoyer (18) ont même montré qu'il suffisait de remplir le tube de vapeur d'eau pure pour observer le spectre de l'atome. La décharge dissocie partiellement la vapeur d'eau et provoque l'apparition d'un peu d'hydrogène libre.

⁽²⁾ Le montage électrique est représenté figure 6.

temps que les raies, le tube précédent émet un spectre continu et nous allons voir que ce rayonnement continu subit, tout comme le rayonnement quantifié, une profonde transformation lorsque l'on passe des décharges non condensées aux décharges condensées. J'ai préféré utiliser pour cette démonstration la deuxième méthode de production de l'hydrogène atomique (hydrogène sec) de façon à pouvoir obtenir les deux spectres à partir du même tube et du même gaz (avec l'hydrogène humide on n'aurait pas pu obtenir le spectre moléculaire seul).

Le tube à décharges employé était un tube à grande inten-

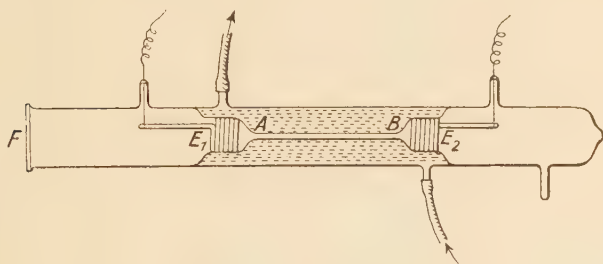


Fig. 4.

sité du modèle de L. Dunoyer. Ce tube (fig. 4), entièrement construit en verre sibor, consiste essentiellement en une partie AB de 10 cm. de longueur environ et dont le diamètre intérieur peut varier entre 3 et 6 mm. ; ce capillaire est prolongé de chaque côté par deux tubes de plus gros diamètre, 3 cm., qui contiennent les électrodes E_1 , E_2 ; l'un de ces tubes est fermé par une paroi de sibor, l'autre par une fenêtre de quartz F mastiquée à la picéine. Les électrodes sont deux hélices de gros fil d'aluminium qui reposent contre la paroi et une chemise d'eau permet de refroidir à la fois cette paroi et le capillaire. Pour remplir le tube d'hydrogène pur et sec, un osmo-régulateur est fixé sur la canalisation qui sert à l'évacuation. En général l'osmo-régulateur est en platine et

on le chauffe simplement dans une flamme de gaz d'éclairage. Lorsque l'on veut pouvoir atteindre très rapidement des pressions d'hydrogène de plusieurs centimètres, on utilise un osmo-régulateur en palladium chauffé par un courant électrique dans une atmosphère d'hydrogène. Le montage employé est celui qu'a utilisé E. Dubois dans ses recherches sur l'effet Volta. Ce dispositif (qui n'a pas été décrit jusqu'ici) est reproduit sur la figure 5. L'hydrogène

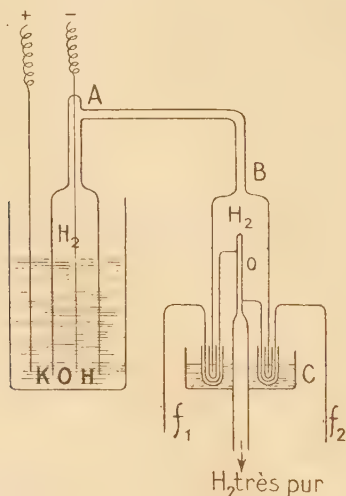


Fig. 5.

est produit par électrolyse d'une solution de potasse et amené par le tube AB autour de l'osmo-régulateur O dans une cloche reposant sur une cuve d'eau C, de façon à éviter les surpressions. Le courant de chauffage, 50 ampères sous deux volts, d'un transformateur dévolteur est amené par deux gros fils d'argent f_1 et f_2 fixés à l'osmo-régulateur par une ligature de fil d'argent.

Des tubes à décharge du type précédent contenant 3 mm. d'hydrogène, peuvent être traversés sans dommage par des

courants de grande intensité, 200 à 300 milliampères sous 1 200 volts, pendant plusieurs heures, ou par des décharges fortement condensées ⁽¹⁾.

Pour l'excitation du tube en décharges condensées (fig. 6), on relie aux deux pôles du secondaire d'un transformateur T d'une part les armatures d'un condensateur C de capacité variable, d'autre part les deux extrémités d'un circuit comprenant le tube AB en série avec une coupure E réglable.

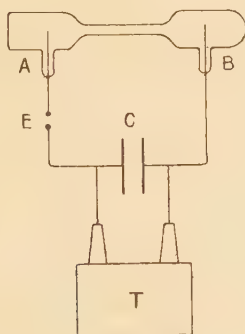


Fig. 6.

On opère soit avec un tube contenant de l'hydrogène sous pression constante (3 mm. de mercure), en faisant croître la capacité de 0 à 0,01 μ F, le courant traversant le primaire étant de 4 ampères, soit avec un tube que l'on remplit lentement d'hydrogène pur et sec en le laissant soumis à l'excitation maximum ($C = 0,01 \mu$ F, primaire 4 ampères). Dans le premier cas, lorsque la capacité atteint 0,01 μ F, le spectre secondaire est extrêmement affaibli et a pratiquement disparu. Dans le deuxième on peut laisser la pression atteindre 20 mm. de mercure : sous cette pression, aucune raie d'ori-

(¹) Lorsque la pression atteint 10 cm., le courant peut être maintenu à 50 milliampères sous 10 000 volts et dépasser 200 milliampères sous 6 000 volts.

gine moléculaire n'est plus visible. Le spectre est analysé par un petit spectrographe Hilger E 31 à optique de quartz, qui peut enregistrer sur la même plaque tout le spectre compris entre le rouge et $1\,850\text{ \AA}$.

Lorsque la capacité est nulle (excitation à pression constante) ou la pression faible (excitation à pression variable), on observe un spectre continu intense couvrant tout le domaine spectral étudié (rouge — $1\,850\text{ \AA}$). Il produit sur la plaque un noircissement sensiblement constant entre $4\,000$ et $2\,500\text{ \AA}$. Son intensité diminue lorsque l'on s'éloigne vers les courtes longueurs d'onde, mais reste néanmoins suffisante pour permettre d'enregistrer en un temps très court (15 sec. par exemple lorsque l'excitation est forte) les bandes d'absorption de l'oxygène de l'air interposé entre le tube et la plaque. Ce spectre peut être, sans aucune hésitation, attribué à la molécule d'hydrogène : en effet, le fait que seules les toutes premières raies de la série de Balmer apparaissent, montre que les atomes d'hydrogène libres sont peu excités ; l'électron de l'atome ne gravite pratiquement que sur les orbites de faible quantum total : il y a donc extrêmement peu d'atomes ionisés et le spectre continu de recombinaison doit avoir une intensité absolument négligeable. La courbe α de la figure 7 est l'enregistrement au microphotomètre de ce spectre de la molécule : dans la région de longueur d'onde supérieure à $3\,700\text{ \AA}$, apparaissent de très nombreuses raies, principalement d'origine moléculaire ⁽¹⁾ ; au-dessous c'est le spectre continu seul ⁽²⁾. Puis, lorsque l'on force l'excitation de façon à faire croître l'intensité des raies de Balmer, tout en réduisant celle du spectre secondaire, le rayonnement continu s'atténue dans la région des raies et se renforce

(¹) La dispersion insuffisante du spectrographe ne permet pas de les séparer toutes.

(²) Les petites irrégularités de l'enregistrement sont dues au grain de la plaque.

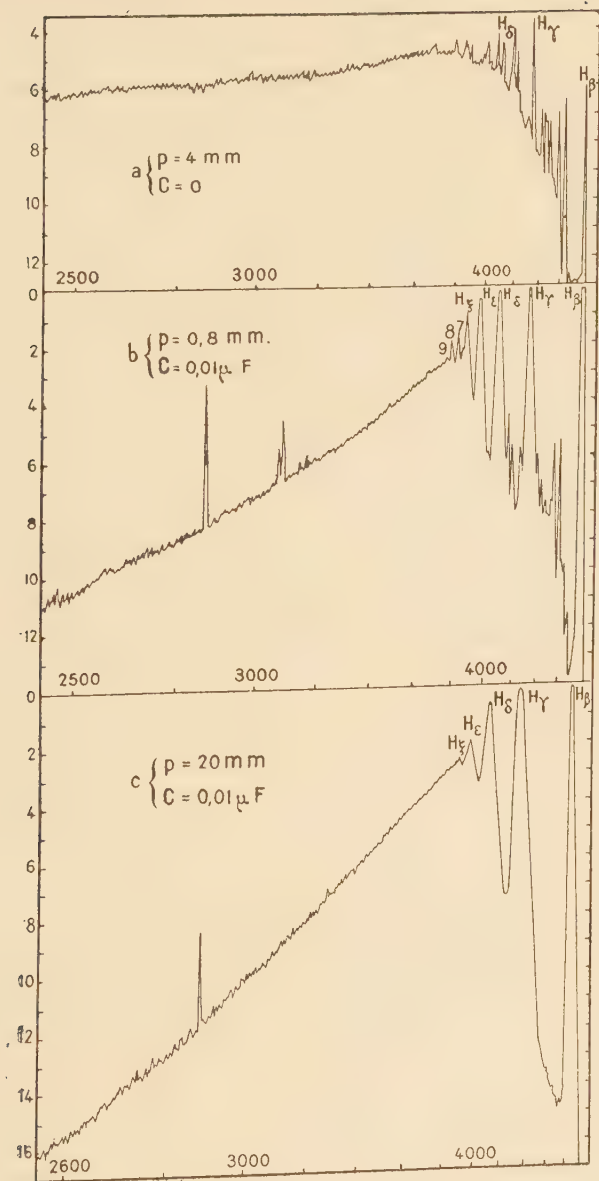


Fig. 7. — Enregistrements au microphotomètre de 3 spectres de l'hydrogène. En abscisses sont marquées les longueurs d'ondes, en ordonnées les déviations du spot en centimètres ; la division 0 correspond à une opacité infinie.

Les graduations des axes de coordonnées ont la même signification dans tous les enregistrements reproduits dans ce travail.

au delà de la dernière d'entre elles. L'enregistrement d'un tel spectre obtenu sous forte pression et forte excitation est reproduit en *c* (fig. 7) : on voit immédiatement qu'une différence considérable existe entre ce spectre et le spectre *a*. Etant donné que le rayonnement continu qui se manifeste sur *c* accompagne un spectre de raies purement atomique, il y a de fortes chances pour que son origine soit également atomique. Le fait qu'il semble présenter un maximum d'intensité au voisinage de la dernière raie visible de la série de Balmer est en faveur de cette façon de voir : ce serait le spectre continu lié à la série de Balmer. Nous verrons plus loin que le champ interatomique dû aux ions et aux électrons libres qui se manifeste par l'élargissement des raies permet d'expliquer que ce spectre s'étend du côté rouge de la limite de la série de Balmer. Sur la courbe *b* (fig. 7), qui correspond à une excitation intermédiaire entre celles de *a* et de *c*, plusieurs groupes de raies intenses et non résolues du spectre secondaire sont encore visibles entre H_{β} et H_{δ} et le fond continu, quoique ressemblant beaucoup à celui de *c*, semble tendre du côté des courtes longueurs d'onde, vers celui de la molécule : il est très probablement la superposition d'un spectre du type *c* (atomique) et d'un spectre beaucoup moins intense, du type *a* (moléculaire).

Crew et Hulburt (19) ont signalé une différence analogue entre les spectres émis l'un par un tube à hydrogène, l'autre par des décharges très condensées dans de l'hydrogène sous forte pression, mais n'ont pas essayé de l'expliquer par une différence d'origine.

Si l'on poursuit la comparaison des deux spectres *a* et *c* dans le rouge et le début de l'infra-rouge en utilisant des plaques Crypta ⁽¹⁾ et des plaques sensibilisées à la néocyanine, on constate qu'une différence profonde continue à se

(1) Plaques Crypta, procédé Calzavara, sensibles au rouge extrême avec maximum de sensibilité à $7\,400\text{ \AA}$.

manifester entre eux. Le spectre *a* se réduit au spectre secondaire et le rayonnement continu qui est si intense dans l'ultra-violet a pratiquement disparu. Au contraire, le spectre *c* se réduit à un fond continu qui prolonge, sans solution de continuité, mais avec une intensité plus faible, le spectre que nous venons de considérer comme lié à la série de Balmer ⁽¹⁾ : on se trouve vraisemblablement en présence du spectre continu lié à la série de Paschen ou même d'une superposition de ce spectre avec ceux des autres séries infra-rouges. Malheureusement, la sensibilité des plaques utilisées est insuffisante pour permettre, en allant plus loin dans l'infra-rouge, de constater que ce spectre fait bien suite aux dernières raies de la série de Paschen. Le fait qu'il s'étend beaucoup plus loin dans l'infra-rouge que la limite théorique de la série de Paschen s'expliquera aussi par le champ interatomique. L'étude énergétique de ce spectre qui sera faite au chapitre suivant viendra confirmer cette façon de voir.

En résumé, les deux modes d'excitation précédents, décharges non condensées ou au contraire fortement condensées, conduisent à des rayonnements continus très différents, et l'on est porté à conclure qu'ils sont émis l'un par la molécule, l'autre par l'atome.

(1) Dans un travail récent (20), Arakatsu, Ota et Kimura, annoncent un résultat différent : le spectre continu ne s'étendrait jamais au delà de H_{α} vers le rouge. Il est probable qu'ils ont utilisé des plaques insuffisamment panchromatiques.

CHAPITRE III

Le rayonnement continu de l'atome d'hydrogène.

Pour observer avec une intensité appréciable les spectres continus de recombinaison liés aux diverses séries de l'atome d'hydrogène, il est nécessaire de dissocier en atomes les molécules d'hydrogène et d'ioniser une forte proportion de ces atomes. Il est à prévoir que l'intensité des raies émises doit rester néanmoins très supérieure à celle des diverses radiations du spectre continu. Aussi lorsque l'on photographie le spectre émis par de l'hydrogène, même fortement excité, en ayant en vue l'étude des raies de Balmer par exemple, faut-il s'attendre à ne faire apparaître qu'assez mal le spectre continu, le temps de pose convenable pour les raies étant insuffisant pour le fond continu ; d'autant plus mal d'ailleurs, qu'il peut se noyer dans le spectre continu moléculaire résiduel que l'on ne peut faire disparaître que par une excitation particulièrement intense. Cela explique que l'on ait mis si longtemps à observer ce spectre au laboratoire ⁽¹⁾.

C'est Herzberg (22) qui semble en avoir le premier montré expérimentalement l'existence. Au moyen de décharges amorties de haute fréquence, il excitait par induction de l'hydrogène enfermé dans un tube sans électrodes. Pour atténuer le plus possible l'influence catalytique des parois, il utilisait de l'hydrogène humide, et condensait l'eau sur les

(1) Stark avait cru l'observer (21) dans un spectre produit par des rayons canaux, mais il se trouvait en réalité en présence du spectre continu de la molécule d'hydrogène,

parois en plongeant le tube dans l'air liquide. Tout se passait alors comme s'il avait employé un tube à parois de glace sans action sur la recombinaison des atomes en molécules. Il observait suivant l'axe du tube l'émission de la série de Balmer jusqu'à la 25^e raie et, au delà, le commencement du spectre continu. En collaboration avec M. Vassy, j'ai reproduit ce montage et nous avons obtenu des spectres analogues à celui dont la figure 8 représente l'enregistrement :

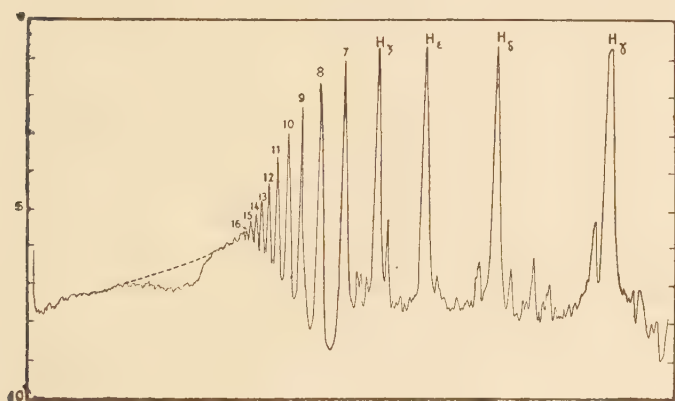


Fig. 8. — Une impureté non condensable dans l'air liquide a provoqué une absorption dans le spectre continu. Le trait interrompu marque la position du fond continu.

on y retrouve bien les résultats annoncés par Herzberg (le plus petit nombre de raies s'explique par la pression plus grande qui régnait dans notre tube, ainsi que nous le verrons plus loin). On voit que le spectre continu est faible ; de plus, la présence, avec une intensité assez grande des raies secondaires, indique qu'il peut subsister un spectre continu moléculaire non négligeable. Aussi le mode de production de ce spectre qui a été décrit au chapitre précédent, semble-t-il préférable si l'on veut étudier le spectre à l'état de pureté ; malheureusement l'emploi d'une forte pression

entraîne l'existence d'un champ interatomique considérable qui complique un peu le phénomène ainsi que nous le verrons plus loin.

Répartition de l'énergie dans le spectre continu de l'atome d'hydrogène. — La meilleure façon de caractériser ce spectre est de déterminer sa courbe d'énergie. Mais avant d'entreprendre cette détermination, il fallait s'assurer que le spectre

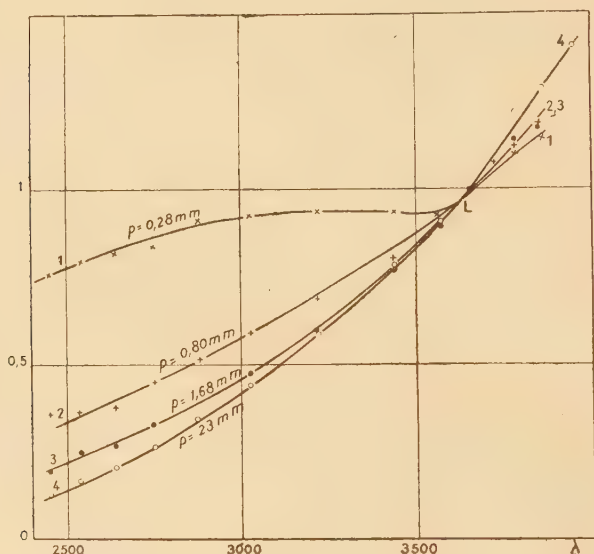


Fig. 9.

ne subit pas de modification quand on change les conditions dans lesquelles on le produit. J'ai donc étudié au préalable le spectre émis par un tube sous des pressions croissantes d'hydrogène, l'excitation restant invariable (capacité 0,01 μF). Les divers spectres étaient photographiés sur une même plaque et comparés à un spectre de référence qui n'était autre que le spectre de la molécule d'hydrogène émis par le même tube sous une pression de 3,92 mm. Les courbes de la

figure 9 donnent la variation du rapport de l'intensité du spectre atomique à celle du spectre moléculaire en fonction de la longueur d'onde dans l'ultra-violet ⁽¹⁾ pour diverses valeurs de la pression. En multipliant les ordonnées de ces diverses courbes par un facteur convenable, on les a amenées à passer toutes par un même point L. Elles tendent vers une courbe limite 4, avec laquelle elles coïncident pratiquement lorsque la pression dépasse 4 mm. L'écart entre les courbes 1, 2, 3 et la courbe 4 tient à ce que les spectres obtenus aux pressions inférieures à 4 mm. sont un mélange de spectre atomique et de spectre moléculaire, ce dernier étant plus riche en ultra-violet que le premier (les enregistrements de la figure 7 le montrent bien). Au-dessus de 4 mm. on a le spectre atomique seul et l'on voit que la répartition de l'énergie demeure indépendante de la pression.

A la vérité, lorsque la pression dépasse 4 mm. il subsiste encore une différence entre les spectres : ils gagnent lentement vers les grandes longueurs d'onde lorsque la pression croît. Nous verrons que l'effet Stark dû au champ interatomique explique ce résultat. J'ai déterminé la forme de la courbe d'énergie pour une pression relativement élevée 20 mm, car cette courbe est valable pour les pressions inférieures, à condition de la limiter, du côté des grandes longueurs d'onde, à la longueur d'onde de la dernière radiation observée dans la série de Balmer.

J'ai admis que les observations qui viennent d'être faites (existence du spectre atomique seul aux fortes pressions) s'appliquent également aux régions visible et infra-rouge : cela est d'autant plus vraisemblable que l'intensité du spectre continu moléculaire est faible ou pratiquement nulle dans ces régions.

(¹) D'une façon plus précise, dans le domaine du spectre continu de Balmer. Au delà de la limite de la série de Balmer, du côté du rouge, les courbes subissent une brusque chute, mais sont plus difficiles à tracer par suite de la faiblesse du spectre continu moléculaire, et des raies du spectre secondaire.

Cette détermination de la courbe d'énergie a été faite par photométrie photographique, en comparant le spectre de l'hydrogène à un spectre continu bien connu. Le seul spectre dont on connaisse très bien la courbe d'énergie est celui du

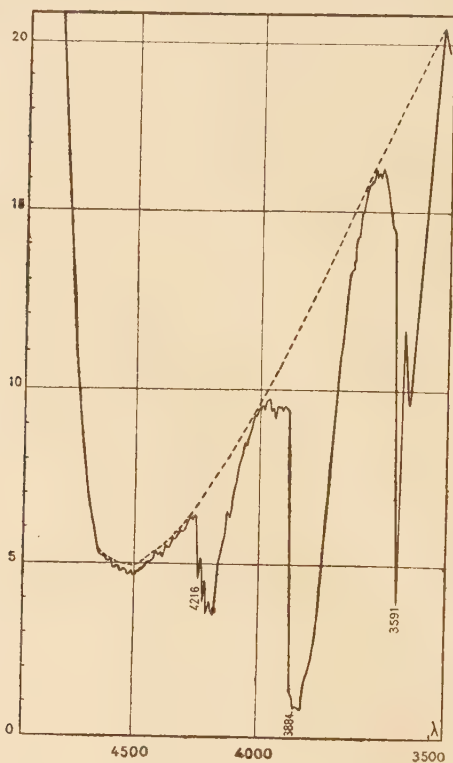


Fig. 10

corps noir. La réalisation pratique d'un corps noir est malheureusement un problème difficile. Lorsque l'on veut se borner à travailler dans le visible ou l'infra-rouge, on peut réaliser, ainsi que l'a fait Volkringer (23), le corps noir d'Ives (24). Mais il est beaucoup plus simple d'utiliser la propriété de la flamme d'acétylène d'être, entre 4 800 et

7 500 Å, un corps gris ayant à un facteur constant près le rayonnement d'un corps noir à 2 360° K (25). J'ai supposé qu'il en était encore ainsi dans tout le domaine infra-rouge étudié ici. J'ai eu recours à la flamme d'un étalon Féry à acétylène construit par la maison Beaudouin. C'est une source très stable et d'un emploi très commode. Pour aller très loin dans l'ultra-violet il fallait faire appel à un corps noir à température beaucoup plus élevée. On a montré (26), que, dans la région visible, le rayonnement du cratère positif d'un arc au charbon est assimilable à celui d'un corps noir ayant une température de 3 780° K. J'ai admis que cette assimilation était encore valable dans l'ultra-violet, ce qui n'est sans doute pas très loin de la réalité, mais demanderait à être contrôlé. J'ai employé un arc à charbons rectangulaires, le charbon positif, de plus gros diamètre, étant horizontal : suivant les spécifications de Priest (26), l'arc était alimenté par un courant continu de 10 ampères. Une difficulté dans l'emploi de l'arc c'est, outre son manque de stabilité, le fait que le rayonnement de la flamme se superpose au rayonnement d'incandescence des électrodes. Mais ces deux rayonnements sont faciles à séparer lorsque l'on enregistre le spectre de l'arc. La figure 10 montre un tel enregistrement : on voit les bandes du cyanogène superposées au spectre continu du charbon positif. Mais on peut rétablir sur l'enregistrement quelle serait la courbe (en trait discontinu) donnée par le cratère seul.

Il n'était pas possible d'effectuer la comparaison entre les spectres de l'hydrogène et de la flamme d'acétylène en une seule fois, en photographiant sur la même plaque toute la région 5 000 — 9 000 Å : la sensibilité des plaques, quelles qu'elles soient, varie en effet beaucoup avec la longueur d'onde dans ce domaine. Trois sortes de plaques ont été nécessaires, chacune étant sensible à une partie déterminée de cette région spectrale : plaques panchromatiques pour la

région $5\,000 - 7\,000 \text{ \AA}$, plaques pour $7\,000 - 8\,000 \text{ \AA}$, plaques sensibilisées à la néocyanine et hypersensibilisées à l'ammoniaque pour $8\,000 - 9\,000 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾. Les zones de sensibilité de ces divers types de plaques empiètent les unes sur les autres, ce qui permet de raccorder les résultats des divers clichés. Je ne reviens pas sur la technique photométrique qui a été décrite plus haut. L'intensité du spectre continu de l'hydrogène étant beaucoup plus faible que celle de l'acétylène, il était nécessaire d'employer des temps de pose plus grands pour l'hydrogène, ces temps de pose variant d'ailleurs d'un type de plaque à l'autre. L'ignorance de la valeur du coefficient de Schwartzschild (voir page 12) obligeait à adopter une échelle arbitraire pour les intensités dans chacune des trois régions spectrales et l'on obtenait finalement, pour représenter l'intensité du spectre de l'hydrogène en fonction de la longueur d'onde une courbe en trois segments placés à diverses hauteurs. Toutefois ces courbes couvrant quelques régions communes, il était facile, en multipliant leurs ordonnées par des facteurs convenables, de les amener à se raccorder : les ordonnées de la courbe définitive étaient ainsi connues à un facteur constant près. La comparaison entre l'hydrogène et l'arc ($4\,800 - 2\,400 \text{ \AA}$) était faite sur plaque Crumière Aviator, en une seule fois, le raccord entre ce dernier résultat et les précédents se faisant comme il vient d'être indiqué.

La figure 11 représente la courbe de répartition de l'intensité ainsi obtenue. Elle est constituée par deux paliers d'ordonnées inégales : l'un commence à la dernière raie de la série de Balmer et s'étend vers les courtes longueurs d'onde : il correspond au spectre continu lié à la série de Balmer ; l'autre s'étend de $9\,000 \text{ \AA}$ jusqu'aux raies de Balmer : ce serait le spectre continu lié à la série de Paschen. Dans la région

(1) Toutes ces plaques m'ont été fournies par M. Calzavara.

des raies où les deux spectres continus viennent se raccorder, la présence de ces raies très élargies empêche de voir comment varie l'intensité résultante : il y a en effet superposition des deux spectres continus et des larges bandes en lesquelles se transforment les raies.

Plusieurs questions se posent auxquelles nous allons essayer de répondre maintenant : pourquoi les deux spectres continus ne cessent-ils pas brusquement aux limites des séries auxquelles ils sont associés. $3\,646\text{ Å}$ pour le spectre

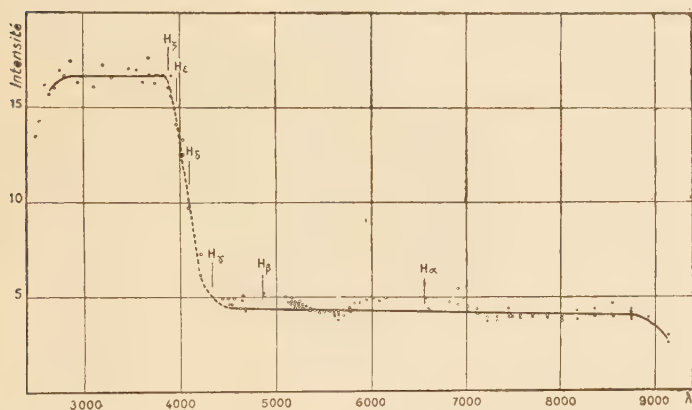


Fig. 11. — Répartition de l'énergie dans le spectre continu de l'atome d'hydrogène. La portion de courbe, en trait discontinu, qui raccorde les deux paliers ne représente pas le fond continu : elle joint les points figuratifs de l'émission entre les raies de Balmer, émission qui résulte du mélange du spectre continu avec les ailes, très élargies, des raies (voir fig. 13).

de Balmer, $8\,203\text{ Å}$ pour celui de Paschen et pourquoi s'étendent-ils, au moins en ce qui concerne le premier, jusqu'à la dernière raie observable de ces séries ?

Influence du champ électrique sur la position de la limite du spectre continu. — Cette question a été étudiée, du point

de vue théorique, par Robertson et Miss Dewey (27) dans l'ancienne mécanique des quanta, et leurs conclusions ont été confirmées par Kudar (28) avec l'aide de la mécanique ondulatoire. Je rappelle très brièvement les résultats de la première étude, plus faciles à résumer de façon qualitative.

Dans un atome hydrogénoïde placé en dehors de toute action perturbatrice extérieure, l'électron peut décrire deux sortes d'orbites : les unes sont elliptiques et quantifiées et leur énergie, qui est négative, ne peut prendre qu'une suite discrète de valeurs ; ce sont des « orbites périodiques ». Les autres sont hyperboliques et non quantifiées, et leur énergie peut prendre une valeur positive quelconque : ce sont les « orbites apériodiques ». Les transitions entre les orbites périodiques donnent lieu aux raies des diverses séries, *jusqu'aux limites mêmes de ces séries* ; et les transitions entre les orbites apériodiques et les orbites périodiques aux spectres continus liés à ces séries, *ces spectres commençant aux limites mêmes des séries*.

Si ce même atome se trouve placé dans un champ électrique constant, des changements assez importants se produisent : 1^o il n'existe plus d'orbite quantifiée dont l'énergie totale soit supérieure à une certaine limite, et cette limite est d'autant plus petite que le champ est plus grand ; autrement dit, les orbites elliptiques périphériques, dont l'énergie est voisine de 0 sont supprimées ; 2^o de nouvelles orbites apériodiques apparaissent dont l'énergie totale peut descendre jusqu'à la valeur $-2e(eF)^{1/2}$ où e désigne la charge de l'électron et F l'intensité du champ électrique. Il peut exister des orbites de même énergie les unes périodiques, les autres apériodiques. En conséquence, un tel atome ne pourra plus émettre que les premières raies des diverses séries, celles qui sont les plus voisines des limites n'étant plus possibles ; de plus, les spectres continus s'étendront en deçà de ces limites jusqu'aux dernières raies observables, si bien que ces raies devront apparaître superposées à la fin du spectre continu.

Ces conclusions théoriques ont reçu récemment une confirmation expérimentale directe au moins en ce qui concerne la disparition des raies voisines de la limite dans un champ électrique. Rausch von Traubenberg, Gebauer et Lewin (29) ont montré que le nombre des raies émises par l'atome d'hydrogène dans un champ électrique fixe décroît lorsque le champ croît. La figure 12 reproduit un spectre pris par ces auteurs : c'est le spectre de l'atome d'hydrogène dans un champ électrique qui va en croissant depuis

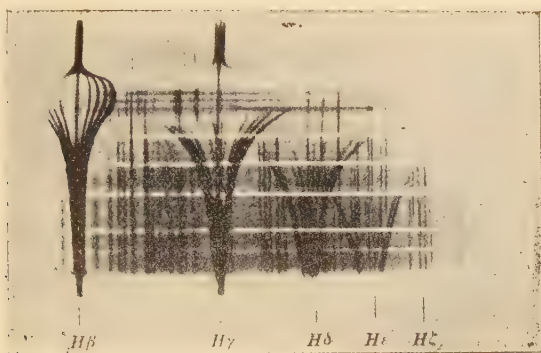


Fig. 12.

le bas du spectre jusqu'en haut : les traits horizontaux correspondent à des valeurs bien déterminées de ce champ. On voit que, lorsque le champ croît, les raies se divisent en composantes Stark qui s'écartent de plus en plus, puis disparaissent. Pour un champ supérieur à 1 000 000 de volts/cm., on n'observe plus que H_α et H_β (partie supérieure du spectre), toutes les autres raies ayant disparu ; s'il décroît au-dessous de 1 000 000 de volts/cm., H_γ réapparaît ; à 600 000 volts/cm. c'est H_δ , à 330 000 volts/cm., H_ϵ , etc. ⁽¹⁾ : ces champs sont

(¹) On voit également sur cette figure que les raies du spectre moléculaire ne subissent pas de changement notable.

les « champs limites d'existence » (*Existenzgrenzen*) des diverses raies.

Ceci étant rappelé, revenons à l'émission d'un gaz et plus particulièrement de l'hydrogène sous une pression plus ou moins forte. Le problème est plus compliqué. Les atomes se trouvent en effet, non plus dans un champ extérieur homogène et constant, mais dans le champ excessivement variable dû à la présence des atomes non excités et surtout des ions et

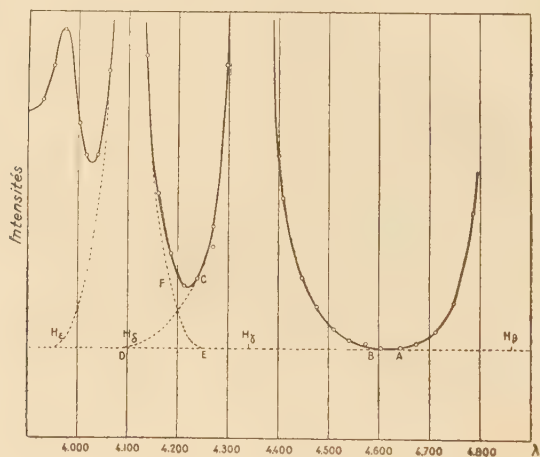


Fig. 13.

électrons libres : ce champ varie d'un instant à l'autre et d'un point à l'autre de la décharge, entre deux limites extrêmes. Il faut donc s'attendre à ce que les composantes Stark de la figure 12 donnent sur la plaque des raies élargies, et à n'observer qu'un nombre d'autant plus réduit de raies que la largeur de ces raies est plus grande : c'est bien ce que l'on voit sur la figure 7 (courbes *b* et *c*). De plus nous allons voir que l'élargissement des diverses raies peut correspondre à des valeurs du champ différentes. En effet, étant donnée une raie quelconque, la valeur de son champ limite d'exis-

tence peut être soit inférieure à la valeur minimum du champ interatomique, soit comprise entre le minimum et le maximum de ce champ, soit supérieure au maximum.

Aucune des raies de la première catégorie ne doit être observable; les raies de la seconde doivent être élargies, leur largeur *maximum* étant, pour chacune, celle qui correspond à la valeur de son champ limite; seules les raies du troisième groupe doivent avoir une largeur maximum déterminée par la valeur du champ interatomique maximum réalisé dans la décharge. Le spectre continu doit s'étendre en deçà de la limite de la série, jusqu'à une distance de cette limite donnée en nombre d'ondes par $2e(eF)^{1/2}$ où F représente la valeur maximum du champ interatomique.

J'ai essayé de vérifier ces conclusions en faisant l'étude photométrique du contour des raies de Balmer que j'observais dans la décharge, c'est-à-dire en déterminant de façon aussi précise que possible la courbe de répartition de l'énergie dans le domaine des raies. J'ai opéré exactement comme pour le fond continu et sur les mêmes clichés. On voit sur la figure 13 la courbe obtenue, plus complète et tracée à une échelle plus grande que sur la figure 11. Il était tout à fait inutile d'étudier la partie centrale des raies où l'intensité est grande et certainement affaiblie par auto-absorption. Les « ailes » des raies, c'est-à-dire les parties inférieures de leur contour, suffisent pour renseigner sur la valeur maximum du champ interatomique. Le court palier AB se trouvant dans le prolongement de la courbe qui représente le fond continu de grande longueur d'onde, on peut considérer que A est à l'extrémité de l'aile de courte longueur d'onde de H_β et B à l'extrémité de l'aile de grande longueur d'onde de H_γ . J'ai déterminé l'élargissement de H_β vers le rouge de la façon suivante : j'admets que le fond continu est toujours représenté par la ligne pointillée horizontale, je complète par symétrie par rapport à son axe l'aile de H_γ du côté violet,

en CD, et par différence entre la courbe CD et la courbe expérimentale j'obtiens l'aile EF de H_{δ} (1).

Les élargissements de ces raies comptés à partir de leur centre sont :

Pour H_{β} (côté petits λ) $200 \text{ \AA}$;

Pour H_{γ} (côté grands λ) $240 \text{ \AA}$;

Pour H_{δ} (côté grands λ) $150 \text{ \AA}$.

On sait que, pour l'hydrogène, la distance (en nombre d'ondes) d'une composante Stark d'une raie, à la position de cette raie en l'absence de champ, est proportionnelle au champ F , lorsqu'il n'est pas trop grand (effet Stark du premier ordre). Mais, lorsque ce champ croît beaucoup, l'accroissement de la distance ne se fait plus tout à fait proportionnellement au champ : il faut ajouter au terme principal en F un terme en F^2 (effet Stark du second ordre), et en F^3 pour les champs encore plus grands (effet Stark du troisième ordre), etc..., mais ces termes correctifs sont faibles, et on peut se borner en première approximation au terme en F . Comme il ne peut s'agir ici que de considérations assez peu précises, je me tiens à cette loi de proportionnalité et je peux opérer sur les écarts évalués en longueur d'onde et non en fréquence. J'admets donc que l'élargissement maximum d'une raie dans le champ interatomique est proportionnel à l'intensité maximum de ce champ.

D'après les mesures de Stark, dans un champ de $104\,000$ volts/cm., la composante Stark la plus écartée est distante de $19,4 \text{ \AA}$ pour H_{β} , de $29,4 \text{ \AA}$ pour H_{γ} , de $37,5 \text{ \AA}$ pour H_{δ} . Les champs correspondant aux élargissements maxima observés sont donc :

(1) En réalité, pour faire ce tracé de façon correcte, il faudrait prendre pour abscisses ν et non λ , mais l'erreur est faible et il ne s'agit ici que d'une étude grossière.

$$\frac{200}{19,4} \times 104\,000 = 1\,070\,000 \text{ volts/cm. pour } H_{\beta};$$

$$\frac{240}{29,4} \times 104\,000 = 830\,000 \text{ volts/cm. pour } H_{\gamma};$$

$$\frac{150}{37,5} \times 104\,000 = 410\,000 \text{ volts/cm. pour } H_{\delta}.$$

Les évaluations de largeur sont évidemment très grossières, mais si nous faisons l'hypothèse extrême que les ailes de H_{β} et H_{γ} se rejoignent en réalité au milieu de l'intervalle AB et que le palier qui les sépare se réduise à un point, les demi-largeurs de ces deux raies seraient 230 Å pour H_{β} et 270 Å pour H_{γ} et les champs correspondants seraient respectivement 1 230 000 volts/cm. et 950 000 volts/cm. : ces dernières valeurs des champs restent du même ordre de grandeur que les premières bien qu'en étant des limites supérieures.

La valeur maxima du champ interatomique ainsi calculée, 1 070 000 volts/cm., est d'après les expériences de Rausch von Traubenbergs, Gebauer et Lewin, inférieure au champ limite d'existence de H_{β} , mais supérieure à ceux des raies suivantes qui doivent par conséquent se trouver dans la deuxième catégorie du classement de la page 36 : en effet les valeurs du champ calculées pour H_{γ} et H_{δ} sont bien de l'ordre de grandeur de celles de leur champ limite (données page 35).

Si l'on veut serrer le phénomène de plus près, on voit, en se reportant à la figure 12, que dans un champ électrique toutes les composantes d'une même raie ne disparaissent pas pour une même valeur de ce champ, et qu'il existe en particulier deux valeurs distinctes du champ limite d'existence pour les composantes de grande et de courte longueur d'onde de chaque raie, la première étant plus petite que la seconde : les composantes disparaissent en effet pour un champ plus faible du côté rouge que du côté violet. On peut donc définir deux champs limites d'existence pour

chaque raie : ce sont, toujours d'après les mêmes auteurs :
pour H_γ 1 000 000 volts/cm. (côté violet) et 720 000
volts/cm. (côté rouge) ;

pour H_δ 530 000 volts/cm. (côté violet) et 380 000
volts/cm. (côté rouge).

Dans le cas étudié, les 830 000 volts/cm. et les 410 000
volts/cm. mesurés sont relatifs aux ailes rouges des raies H_γ
et H_δ : ces nombres sont du même ordre de grandeur que
720 000 volts/cm. et 380 000 volts/cm., nombres donnés
ci-dessus. Il est même certain que la valeur 410 000 volts/cm.
est trop forte : en effet j'ai complété en CD le contour de la
raie H_γ sans tenir compte de la dissymétrie entre les deux
ailes ; l'aile CD doit être plus développée que l'autre et par
suite l'élargissement de H_δ doit être plus faible.

Voici quelle conclusion on peut tirer de cette discussion
en ce qui concerne le spectre continu. La cohérence des
résultats avec ceux des travaux qui viennent d'être rappelés,
justifie les hypothèses plus ou moins explicitement faites au
cours de cette discussion : 1° le spectre continu de grande
longueur d'onde se prolonge dans la région des raies de
Balmer en gardant le même caractère, c'est-à-dire qu'il est
bien représenté par la ligne pointillée ABED ; 2° le spectre
continu qui fait suite à la série de Balmer a une intensité
nulle dans la région DE : sa limite de grande longueur
d'onde est donc inférieure à $4\,100\text{ \AA}$ (longueur d'onde de D).
La théorie de Robertson et Miss Dewey donne comme
différence de longueur d'onde entre la limite théorique de la
série de Balmer et cette limite du spectre continu $2e(eF)^{1/2}$
 $= 109\,F^{1/2}$ où F est évalué en unités électrostatiques par
centimètre. En prenant $F = 1\,070\,000$ volts/cm., on trouve
comme longueur d'onde de la limite du spectre continu
 $4\,760\text{ \AA}$, ce qui est beaucoup trop grand. Pour obtenir une
valeur du déplacement de la limite d'un ordre de grandeur

acceptable, il faut prendre pour F une valeur cinq ou six fois plus petite que la maximum, c'est-à-dire comparable au champ limite d'existence de H_{ζ} . Ceci ne paraît guère explicable et il est probable que la formule utilisée n'est pas applicable à des champs aussi intenses.

Quant au spectre continu lié à la série de Paschen, son extension considérable au delà de la limite de cette série, s'explique bien à la lumière des faits précédents. La sixième raie de la série de Balmer, H_{ζ} , étant la dernière observable, et encore avec une intensité bien faible, la dernière orbite quantifiée dans l'atome est celle de quantum total 8. Par suite les 5 premières raies de la série de Paschen doivent seules exister, et le spectre continu doit vraisemblablement s'étendre jusqu'au voisinage de la cinquième

$$\lambda = \frac{1}{R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{8^2} \right)} = 9\,546 \text{ Å},$$

c'est-à-dire au delà de la zone de sensibilité des plaques employées ⁽¹⁾.

L'ensemble des faits observés, extension des deux spectres continus et élargissement des raies de Balmer, s'explique donc par un même mécanisme : le champ électrique interatomique. Toutefois, un grand désaccord existe entre la théorie et l'expérience quant à la valeur numérique de l'empiètement du spectre continu sur le domaine réservé aux raies.

Essai de production du spectre atomique sans raies. — Il serait nécessaire pour cela d'augmenter considérablement le champ interatomique, de façon que sa limite inférieure

⁽¹⁾ En réalité on peut atteindre à l'aide de ces plaques une limite beaucoup plus lointaine dans l'infra rouge, mais des poses très longues sont alors nécessaires et le voile de diffusion qui est à craindre rendrait, dans le cas présent, l'interprétation des résultats difficile.

surpasse le champ limite d'existence de H_{α} . Pour arriver à ce résultat on est conduit à faire passer des décharges très condensées dans de l'hydrogène sous une pression aussi forte que possible. J'ai pu faire un essai dans ce sens, grâce à la complaisance de MM. Seguin qui ont bien voulu mettre à ma disposition les ressources de leur laboratoire de Neuilly-sur-Seine (Stroborama). Il m'a été possible de décharger dans un tube contenant de l'hydrogène sous 35 mm. de mercure, 4 microfarads chargés sous 4 000 volts. Une étincelle suffisait pour impressionner la plaque, et un petit nombre, 4, pour donner un bon spectre. Malheureusement, ces conditions étaient très insuffisantes pour produire le résultat cherché. J'observais encore les 5 premières raies.

Hulburt (30) prétend cependant avoir produit un spectre continu exempt de raies en faisant passer dans de l'hydrogène et dans divers autres gaz des décharges qui ne semblent pas beaucoup plus puissantes ($1\mu F$ sous 15 000 volts). Les spectres qu'il publie semblent toutefois surexposés puisque le « trou de sensibilité » de la plaque dans le vert est complètement bouché. Il semble probable qu'avec une pose plus faible il aurait pu voir encore quelques raies. Une dizaine d'étincelles me donnait également des spectres ayant une apparence parfaitement continue.

Il faut également citer un travail de Finkelburg (31) sur l'émission de l'hydrogène sous des pressions atteignant jusqu'à 30 atmosphères. Il arrive à faire disparaître H_{ϵ} et H_{δ} , mais l'élargissement des raies est si considérable sous ces fortes pressions, qu'elles se fondent en un spectre continu (*druckcontinuum*), rendant le phénomène moins net.

CHAPITRE IV

Le spectre continu de la molécule d'hydrogène.

Examen du rayonnement de la molécule d'hydrogène. —
Nous avons vu qu'il est possible de faire émettre par l'hydrogène contenu dans un tube à décharges, des spectres divers, et en particulier un spectre purement atomique ou un spectre presque purement moléculaire. Nous allons examiner ce deuxième type de spectre. D'une façon absolue il n'est pas rigoureusement moléculaire puisqu'il contient, outre le spectre de la molécule, les premières raies des séries atomiques avec une intensité faible, mais le rayonnement d'origine moléculaire est de beaucoup prédominant.

Le spectre moléculaire, beaucoup plus complexe que celui de l'atome, peut subir des modifications profondes suivant les conditions dans lesquelles il est émis ⁽¹⁾. On peut reproduire ses différents aspects de la façon suivante : remplissons un tube à décharges, analogue à celui décrit plus haut, d'hydrogène pur et sec sous une pression croissante, les électrodes étant reliées directement aux bornes d'un transformateur. Lorsque la pression varie de quelques centièmes de millimètre à 91 mm. de mercure, le courant étant maintenu constant et égal à 50 milliampères, la tension aux

(1) Les observations qui sont faites ici ne sont que la confirmation de celles faites par plusieurs auteurs, en particulier par Herzberg (22). Le travail de Herzberg contient une liste d'autres références.

bornes, d'abord très élevée ⁽¹⁾ décroît jusqu'à 1 000 volts environ pour une pression de 2 mm., puis croît jusqu'à 9 500 volts pour 91 mm.

Aux très faibles pressions, le rayonnement se compose des raies du spectre secondaire et des premières raies de Balmer : la raie H_α et les bandes rouges du spectre secondaire, dites bandes de Fulcher, donnent au tube une teinte rose

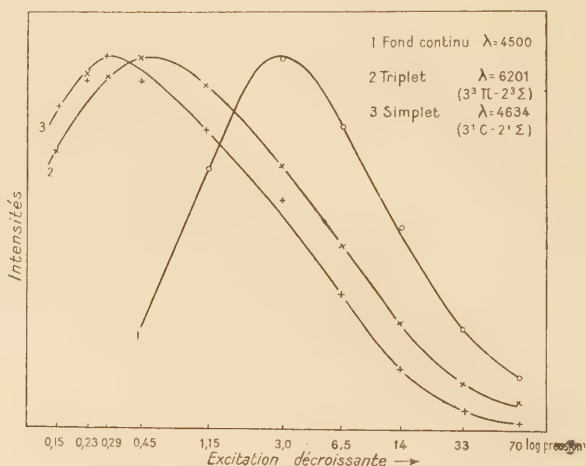


Fig. 14. — Pour des raisons de commodité, on a porté en abscisses le log. de la pression (évaluée en mm. de mercure), c'est-à-dire le log. des nombres inscrits.

plus ou moins vif. Quant au rayonnement continu, il est très faible, indiscernable à l'œil, et ne peut être mis en évidence que photographiquement, par des poses relativement longues.

Lorsque la pression croît, le spectre secondaire conserve

(1) La valeur de la tension dans ce cas est difficile à mesurer parce que la décharge est très instable. Aussi les études pour les très faibles pressions étaient-elles faites plutôt sur un tube à électrodes extérieures, en silice fondue, excité par un générateur d'ondes entretenues.

d'abord sensiblement son intensité, puis se met à décroître, tandis que le spectre continu apparaît et devient de plus en plus appréciable. Vers 3 mm. le spectre continu est à son maximum d'intensité et les raies continuent à décroître ; le rayonnement du spectre continu seul ayant, comme nous le verrons plus loin, une teinte bleue, et la couleur dominante dans le spectre de raies étant le rouge, le tube a en général un aspect blanchâtre ⁽¹⁾. Puis, pour des pressions de plus en plus fortes, l'intensité des deux sortes de rayonnements décroît, mais la décroissance est beaucoup plus rapide pour les raies que pour le spectre continu, si bien qu'aux plus hautes pressions atteintes, les raies se distinguent à peine sur le fond continu : le tube prend alors une couleur de plus en plus bleue caractéristique du spectre continu.

Pour d'autres valeurs du courant de décharge, on fait des remarques analogues. Le maximum d'intensité du spectre continu se produit toujours entre 2 et 4 mm.

Pour matérialiser et préciser cet ensemble d'observations j'ai tracé (fig. 14) les courbes représentant la variation, en fonction de la pression, de l'intensité de quelques radiations appartenant soit au spectre de raies, soit au spectre continu. Ces courbes ne permettent pas de se faire une idée des rapports entre les intensités des diverses radiations considérées, elles donnent simplement la variation de l'intensité de chacune d'elles. Elles ne sont d'ailleurs tracées que d'une façon assez grossière, car, d'une part, le spectrographe employé était insuffisamment dispersif pour permettre d'isoler avec certitude une raie, d'autre part la nécessité d'obtenir des raies pas trop opaques pour les mesures conduisait à une sous-exposition du fond continu. Elles suffisent tout de

(1) C'est le « white stage » des auteurs anglais ou américains. Cette teinte peut d'ailleurs varier beaucoup suivant le degré de siccité de l'hydrogène et du tube. S'il reste un peu d'humidité, la couleur est violacée et c'est après un fonctionnement prolongé que le tube devient blanc, l'eau étant peu à peu dissociée.

même pour montrer que le fond continu et les raies évoluent de façon différente et que le spectre continu, pratiquement absent lorsque la pression est faible, se trouve sensiblement seul lorsqu'elle est grande ⁽¹⁾. Nous verrons plus loin la raison des différences entre les courbes.

Etude expérimentale du spectre continu. — Le spectre continu est à son maximum d'intensité entre 2 et 4 mm de

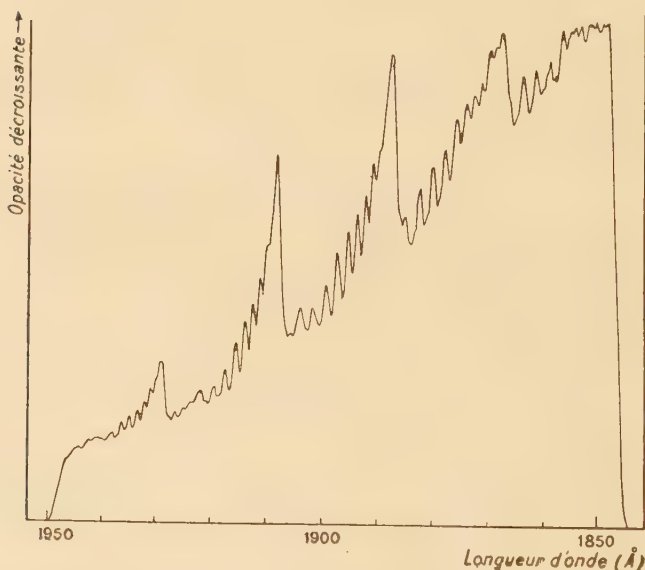


Fig. 15.

mercure. Dans ces conditions de pression et lorsque l'on pousse le courant jusqu'à une centaine de milliampères (le tube peut supporter un tel courant pendant de nombreuses

⁽¹⁾ Il ne s'agit ici que des observations faites dans le spectre visible et dans l'ultra-violet jusqu'à 1850 Å. Nous verrons plus loin que, même dans le cas des fortes pressions, le rayonnement quantifié doit être présent dans la région de Schumann.

heures) il suffit d'une quinzaine de secondes de pose pour obtenir, à l'aide du petit spectrographe Hilger E 31, cependant peu ouvert, une impression de la plaque ⁽¹⁾ jusqu'à $1850 \text{ \AA}$, montrant les bandes d'absorption de l'oxygène interposé entre le tube et la plaque. On voit sur la figure 15

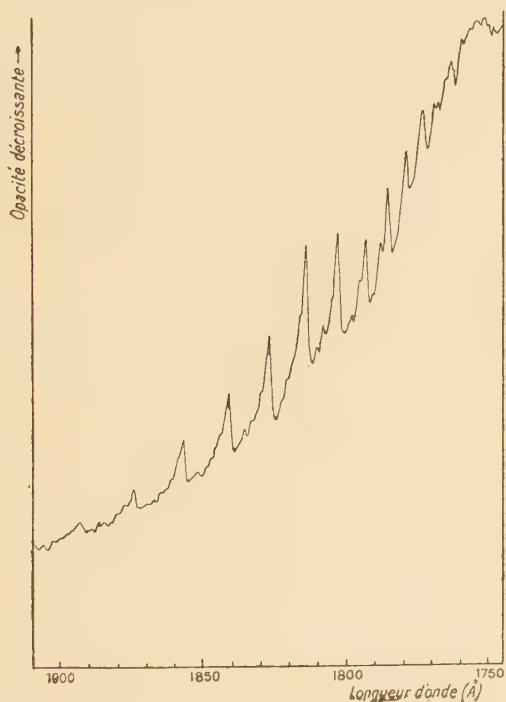


Fig. 16.

l'enregistrement de ces bandes obtenues en une pose de 2 minutes. Depuis le visible jusque vers $3700 \text{ \AA}$, les raies

(¹) Plaque sensibilisée aux radiations de longueur d'onde inférieure à $2300 \text{ \AA}$, au moyen d'une solution d'huile fluorescente dans l'éther de pétrole [procédé de Duclaux et Jean-tet (32)].

secondaires apparaissent noyées dans le rayonnement continu intense, mais, au-dessous, ce dernier est pratiquement pur. J'ai essayé d'en déterminer la limite dans la région de Schumann en le photographiant au moyen d'un spectrographe à réseau concave dans le vide du type de celui qu'ont décrit L. et E. Bloch ⁽¹⁾ (33). Malheureusement la diffusion par la surface du réseau des radiations plus intenses de l'ultra-violet moins lointain, voilait complètement les plaques. J'ai pu néanmoins obtenir une limite supérieure de l'extrémité du rayonnement continu en faisant une très légère rentrée d'air dans l'appareil. Les bandes de l'oxygène apparurent alors jusqu'à $1\,750\text{ \AA}$ (fig. 16). Le spectre continu s'étend certainement notablement au delà de ce point : suivant Hopfied (34) il irait jusqu'à $1\,680\text{ \AA}$.

Répartition de l'énergie dans le spectre continu. — Cette détermination a été faite exactement comme pour le spectre de l'atome. Mais il n'a pas été possible de pousser l'étude aussi loin vers les grandes longueurs d'onde par suite de la présence des raies extrêmement nombreuses du spectre secondaire et de la faible intensité du spectre continu dans cette région : pour atténuer autant que possible ces inconvénients j'ai opéré sous une pression de 20 mm. de mercure ; nous venons de voir en effet que, sous une pression élevée, le rapport de l'intensité du spectre de raies à celle du fond continu est très réduit. Nous verrons un peu plus loin que la forme de la courbe d'énergie du spectre continu dépend des conditions de la décharge (pression, intensité du courant), mais les déformations qu'elle subit quand ces conditions varient, sont faibles (autrement dit, le rapport des intensités de deux radiations quelconques reste à peu près constant) et si l'on recherche simplement, comme nous nous bornons à le

⁽¹⁾ Je remercie M. Gondet, ingénieur des établissements Beau-douin, qui m'a permis d'utiliser cet appareil.

faire pour l'instant, la forme générale de cette courbe, on peut opérer sous une pression quelconque.

La source de comparaison était, ici encore, le cratère positif de l'arc au charbon considéré comme un corps noir à $3\,780^{\circ}$ K. On commençait par déterminer la courbe donnant la variation, en fonction de la longueur d'onde, du logarithme du rapport r de l'intensité du spectre de l'arc à celle du spectre de l'hydrogène. Entre $4\,500$ et $2\,500$ Å, aucune difficulté spéciale ne se présentait. La courbe était obtenue en plusieurs tronçons déduits chacun de l'étude d'une plaque. On ne pouvait en effet comparer sur une même plaque les deux sources dans une aussi grande étendue spectrale que celle qui va de $2\,500$ à $4\,500$ Å, par suite de la très grande différence de répartition de l'énergie dans leurs spectres. Au moyen d'écrans de gélatine dont la densité est préalablement déterminée en fonction de la longueur d'onde, on affaiblissait plus ou moins le rayonnement de l'arc suivant que l'on opérait dans des domaines de longueur d'onde plus ou moins grande; on pouvait ainsi photographier les deux spectres avec le même temps de pose (4). Mais l'étude photométrique des plaques montra que les tronçons de courbes ainsi déterminés ne se plaçaient pas exactement dans le prolongement les uns des autres: pour assurer la courbe il fallait multiplier les points en prenant une série de clichés de chacun des domaines considérés. Cette imprécision tenait au manque de stabilité de l'arc, défaut qui produisait le même effet que des variations dans le temps de pose. Aussi, dans une deuxième étude (6), la méthode des écrans et de la pose constante fut-elle abandonnée pour celle qui a été décrite plus haut (p. 12): on employait des temps de pose différents pour l'arc et pour l'hydrogène. La courbe était ainsi obtenue en trois tronçons, chacun parfaitement bien défini, mais placés à des hauteurs différentes; il suffisait de leur imprimer une translation parallèlement à l'axe des ordonnées pour les

amener à se placer bout à bout en faisant coïncider les portions correspondant aux mêmes longueurs d'onde. La courbe résultante, très bien définie, est représentée figure 17.

Au-dessous de $2500 \text{ \AA}$, la lumière diffusée par les pièces optiques dans le cas de l'arc voile la plaque et rend impossible

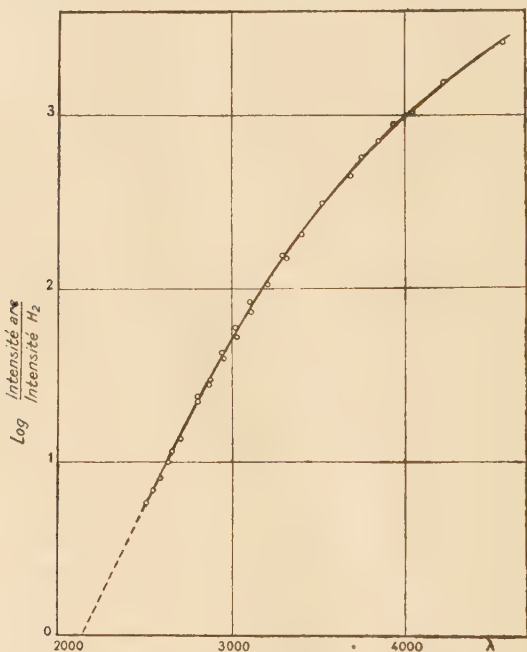


Fig. 17. — Courbe donnant la variation en fonction de la longueur d'onde du rapport de l'intensité de chaque radiation du cratère positif de l'arc à la radiation correspondante du spectre continu de la molécule d'hydrogène.

la comparaison de ce spectre avec celui de l'hydrogène. Dans la première étude (4), cette difficulté a été surmontée en faisant précéder le spectrographe d'un petit monochromateur réglé de façon à ne laisser pénétrer dans le spectrographe qu'une étroite bande ($60 \text{ \AA}$) de radiations utiles. On voit sur la

figure 18 un exemple de cliché pris dans ces conditions en 8 minutes de pose. Le monochromateur était réglé au voisinage de $2\,140\text{ \AA}$: les spectres de l'hydrogène (les cinq derniers) se réduisent à l'étroite bande de radiations voisine de la longueur d'onde considérée, mais le spectre de l'arc comprend, outre la faible bande utile, l'énorme quantité de lumière diffusée que l'on voit à gauche ⁽¹⁾; sans double dispersion toute cette lumière parasite serait venue se superposer à la bande à étudier, faussant complètement l'impression. On peut ainsi pousser très loin la comparaison entre les

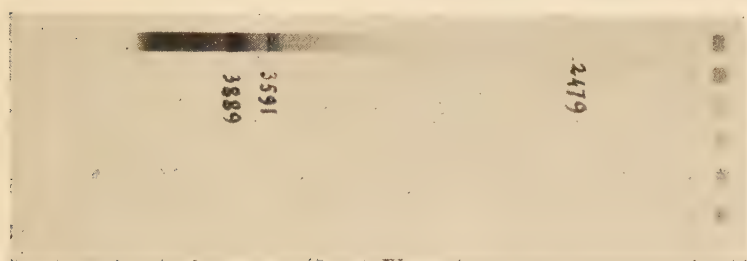


Fig. 18.

spectres continus de l'arc et de l'hydrogène. Mais les points expérimentaux ainsi obtenus ont une très grande dispersion. Cela tient sans doute au fait que dans cette région, le rayonnement et l'absorption des gaz de la flamme de l'arc peuvent modifier de façon importante le rayonnement très faible du charbon, et comme on n'étudie le spectre que par portions très réduites, on ne peut, par l'artifice de l'enregistrement, faire, comme il a été indiqué plus haut (voir p. 30), la part du rayonnement ou de l'absorption des gaz et celle du

(¹) Ce cliché met bien en évidence la grande différence de répartition énergétique entre ces deux spectres, et l'avantage que présente l'emploi du spectre continu de l'hydrogène pour les études d'absorption.

rayonnement du cratère positif : seul un spectrographe double du type de Van Cittert (68) permettrait d'employer cette méthode. Aussi, dans la deuxième étude, qui a permis de tracer la courbe a-t-il paru plus simple et plus précis d'utiliser le fait que la première partie de la courbe $4\,500\text{--}2\,500\text{ \AA}$

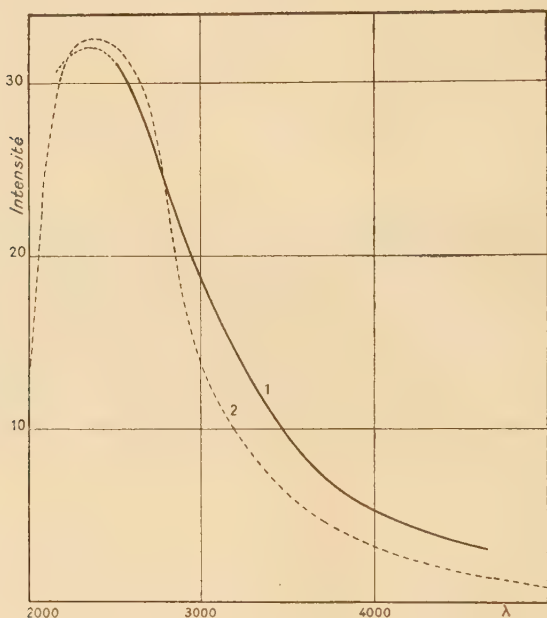


Fig. 19. — Répartition de l'énergie dans le spectre continu de la molécule d'hydrogène. — 1. courbe expérimentale, pression 20 mm de mercure, tension aux bornes 2400 volts, intensité du courant 30 m A ; 2. courbe théorique (Winans et Stueckelberg).

était bien déterminée et de l'extrapoler vers les courtes longueurs d'onde : c'est ainsi qu'a été obtenue la portion de courbe tracée en trait discontinu (fig. 17).

Il suffit de diviser les ordonnées de la courbe d'énergie du corps noir à $3\,780^\circ\text{ K}$, par les valeurs correspondantes de r déduites de la courbe qui vient d'être déterminée, pour

obtenir la répartition de l'intensité dans le spectre de l'hydrogène, telle que la représente la figure 19 (courbe 1). Cette distribution énergétique est très remarquable et montre la raison pour laquelle le spectre continu de la molécule d'hydrogène présente un si gros avantage sur les spectres de corps noirs comme source pour les études d'absorption dans l'ultra-violet : l'accroissement régulier de l'intensité du rayonnement depuis le visible jusque dans l'ultra-violet assez lointain compense l'augmentation de dispersion des prismes et la diminution de sensibilité des plaques, et assure un noircissement presque constant.

La courbe présente un maximum vers $2\,350\text{ \AA}$. Ce point n'est évidemment pas déterminé avec une précision très grande puisqu'il correspond à un point de la région extrapolée de la courbe $\log r$, mais l'existence d'un maximum au voisinage de cette longueur d'onde paraît sûre. Voyons en effet quelles sont les principales causes d'incertitude qui peuvent intervenir dans le tracé de la courbe d'énergie. Ce sont : 1° les erreurs expérimentales dans la comparaison des intensités dans le spectre de l'arc et dans celui de l'hydrogène ; 2° les écarts qui peuvent exister entre le rayonnement du cratère positif de l'arc et celui du corps noir à $3\,780^\circ\text{ K}$. Les erreurs expérimentales qu'il est difficile de chiffrer peuvent conduire à des courbes $\log r = f(\lambda)$ présentant des écarts appréciables : c'est ainsi qu'entre les deux déterminations dont il vient d'être question [(4) et (6)] existent des divergences notables, mais dans les deux cas, le maximum se produit à la même place. Si, d'autre part, on se donne des températures de l'arc même notablement différentes de $3\,780^\circ\text{ K}$, $3\,500^\circ\text{ K}$ par exemple, la courbe d'énergie se modifie, mais en gardant la même allure générale, avec un maximum de longueur d'onde un peu plus grande.

Pour prolonger la courbe d'énergie plus loin dans l'ultra-violet, il serait nécessaire de faire appel à des corps noirs à des températures plus élevées que l'arc, et l'on n'en possède

pas pour l'instant. La courbe doit s'abaisser très rapidement au delà de $2\,350\text{ \AA}$ et tendre vers l'axe des abscisses vers $1\,680\text{ \AA}$.

Les résultats qui sont exposés dans ce paragraphe sont en accord satisfaisants avec ceux qui ont été obtenus par d'autres auteurs. Stark, Gorcke et Arndt (21) avaient, dès 1917, fait une étude, assez grossière il est vrai, de la répartition énergétique dans ce spectre continu et montré que l'énergie croissait régulièrement de $4\,000$ à $2\,400\text{ \AA}$ mais leur courbe diffère assez sensiblement de celle de la figure 19. Hukamoto, dans des recherches postérieures à celles qui sont exposées ici, a repris cette étude, d'abord par une méthode assez voisine de celle de Stark (35), puis en comparant le spectre de l'hydrogène à celui du filament d'une lampe à incandescence assez poussée, munie d'une fenêtre de quartz (36) : la dernière détermination, plus précise que la première, ne s'étend malheureusement pas très loin dans l'ultra-violet, par suite de la trop faible température de la source de référence ; dans le domaine commun nos courbes sont assez voisines. Mais aucune de ces recherches n'avait conduit à l'observation du maximum de la courbe d'intensité.

La théorie de Winans et Stueckelberg.

De nombreuses explications ont été proposées du spectre continu de l'hydrogène moléculaire. Je ne m'occuperai que de la dernière en date, qui a été donnée en 1928 par Winans et Stueckelberg (3) et qui semble généralement admise aujourd'hui.

Résumé de la théorie. — L'analyse du spectre secondaire maintenant très avancée, fournit les caractéristiques des principaux niveaux énergétiques de la molécule d'hydrogène.

La figure 20 reproduit, d'après Richardson (46), le schéma des niveaux électroniques. Ces niveaux se divisent en deux

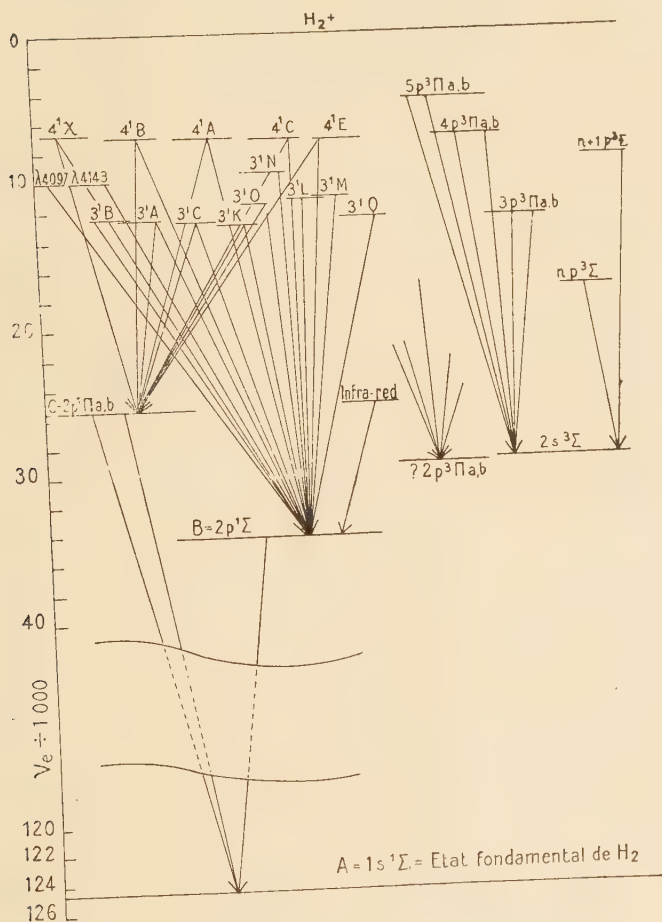


Fig. 20.

groupes, les niveaux de simplets et les niveaux de triplets, suivant que le spin électronique résultant est nul ou égal à 1. Les transitions entre deux niveaux du premier groupe don-

ment lieu aux raies de simplets, entre deux niveaux de

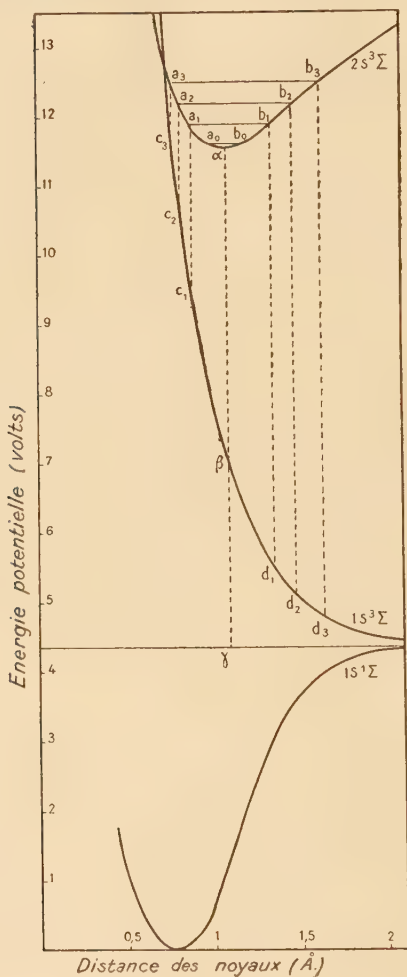


Fig. 21.

deuxième groupe aux raies de triplets. On ne connaît pas de raies d'intercombinaison.

Les bandes de l'ultra-violet extrême (bandes de Lyman, bandes de Werner) appartiennent au système des simplets et sont dues au passage de l'un des deux états excités $2p^1\Sigma$ et $2p^1\Pi_{ab}$ à l'état fondamental $1s^4\Sigma$: Dieke et Hopfield les ont observées en absorption (47). Les bandes de l'infrarouge, du visible et du proche ultraviolet, qui constituent la partie la plus connue du spectre secondaire, sont toutes dues à des transitions entre niveaux excités, simplets ou triplets. Le niveau $2s^3\Sigma$ est le plus bas des niveaux de

triplets et il ne faut pas s'étonner de ne pas rencontrer le niveau inférieur qui serait représenté par le symbole $1s^3\Sigma$ car son existence est interdite par le principe de Pauli :

nous allons voir cependant comment on est conduit à le prendre en considération.

En appliquant les méthodes de la mécanique ondulatoire au calcul de la courbe d'énergie potentielle de l'hydrogène dans son état fondamental, Heitler et London (48) ont obtenu deux solutions : une courbe avec minimum correspondant à l'état $1s^4\Sigma$, et une courbe sans minimum représentant un autre mode de réaction mutuelle des deux électrons. Les relations de symétrie entre les deux électrons les ont conduit à appeler cette dernière courbe $1s^3\Sigma$: n'ayant pas de minimum, elle correspond à un état instable, celui qu'interdit le principe de Pauli. Sugiura a repris cette étude (49) et en a confirmé les résultats : c'est la courbe $1s^3\Sigma$ calculée par Heitler et London que représente la figure 21 ; la courbe $1s^4\Sigma$ est en réalité non pas la courbe calculée, mais la courbe observée (1). On peut en somme dire schématiquement, que si l'on essaye de réaliser une molécule d'hydrogène non excitée en rapprochant l'un de l'autre deux atomes non excités, on n'obtient une solution que si les spins des électrons sont antiparallèles ; dans le cas contraire les deux atomes se repoussent à toute distance et ne peuvent, par suite, donner naissance à un édifice stable.

La considération de ce niveau instable a permis à Winans et Stueckelberg d'expliquer très simplement le spectre continu. Considérons les divers niveaux de triplets stables et en particulier le plus bas d'entre eux $2s^3\Sigma$ (2) (fig. 21) : les transitions entre l'un de ces états et l'état inférieur instable, doivent nécessairement donner naissance à un spectre continu s'étendant de l'infra-rouge à l'extrême ultra-violet, avec dissociation de la molécule en deux atomes non excités.

En appliquant le principe de Franck et Condon (3) au pas-

(1) Ces deux courbes ont la même forme, mais l'ordonnée du minimum diffère de 1,5 volt.

(2) Cette courbe a été calculée par la formule de Morse (37).

(3) Ce principe revient à dire que, en général, une transition

sage du niveau de vibration nulle a_0b_0 de l'état électronique $2s^3\Sigma$ à l'état instable $1s^3\Sigma$, on voit que la transition la plus probable doit être voisine de $\alpha\beta$: le spectre continu doit donc avoir un maximum d'intensité de fréquence peu différente de celle qui correspond à $\alpha\beta$. Une fois parvenue à l'état β , la molécule se dissociera en deux atomes possédant finalement l'un par rapport à l'autre l'énergie cinétique $\beta\gamma$. Si la transition électronique est accompagnée d'un changement dans la position des noyaux, on obtient d'autres radiations du spectre : si les noyaux se rapprochent, on aboutit à un point de la courbe $1s^3\Sigma$ situé au-dessus de β , la radiation émise a une fréquence plus faible et l'on pourra théoriquement arriver à la fréquence nulle [les atomes provenant de la dissociation de la molécule ont alors de très grandes vitesses ⁽¹⁾]; si, au contraire, les noyaux se rapprochent, on aboutit à un point situé au-dessous de β , la radiation a une fréquence plus grande que celle du maximum d'intensité mais certainement au plus égale à celle que représente la distance de a_0b_0 à l'asymptote commune aux deux courbes $1s^3\Sigma$ et $1s^4\Sigma$; les deux atomes libérés ont une faible vitesse.

Le calcul donne un spectre continu commençant à $1\,666\,\text{\AA}$ (dissociation de la molécule en deux atomes sans vitesse) avec une intensité nulle et s'étendant indéfiniment vers les grandes longueurs d'onde, en présentant un maximum au voisinage de $2\,400\,\text{\AA}$: cette courbe théorique est reproduite en 2 sur la figure 19 ⁽²⁾.

électronique affecte d'abord uniquement les systèmes des électrons, par suite de l'inertie beaucoup plus grande des noyaux. De la sorte, la distance r des noyaux, ainsi que leur énergie cinétique restent les mêmes pendant l'instant qui suit la transition que pendant celui qui la précède (51).

⁽¹⁾ L'énergie cinétique finale des atomes est représentée par la distance du point considéré de la courbe $1s^3\Sigma$ à l'asymptote.

⁽²⁾ Cette courbe théorique a été construite à partir de la petite courbe située sur la partie gauche de la figure 1 de la note de Winans et Stueckelberg (3). J'ai pris comme abscisses les lon-

Vérification expérimentale de la théorie. — Les faits expérimentaux relatés précédemment (pages 44 et 52) apportent deux confirmations à la théorie qui vient d'être exposée.

1) *Forme de la courbe d'énergie.* — La courbe d'énergie observée a bien la forme générale prévue par Winans et Stueckelberg (fig. 19). Elle présente un maximum aux environs de 2 350 Å. Celui de la courbe théorique est voisin de 2 400 et l'accord entre ces deux nombres doit être considéré comme tout à fait satisfaisant, eu égard d'une part aux approximations qui ont dû être faites dans la théorie pour aller jusqu'au bout des calculs, d'autre part au fait que Winans et Stueckelberg n'ont tenu compte que du niveau de vibration inférieur de l'état électronique $2s^3\Sigma$. De plus, la courbe s'abaisse très lentement du côté des grandes longueurs d'onde, ce qui permet de supposer qu'elle se prolonge loin dans l'infra-rouge, et les observations faites dans la région de Schumann font prévoir une chute beaucoup plus brusque et une limite au spectre du côté de l'ultra-violet extrême.

2) *Fonction d'excitation.* — Nous allons voir de plus que la forme de la fonction d'excitation que l'on peut déduire des courbes de la figure 14 s'accorde parfaitement avec les prévisions théoriques.

Si l'on bombarde les atomes ou les molécules d'un gaz raréfié par des électrons de vitesse croissante, de façon à porter ces atomes ou ces molécules à un état d'excitation situé à e volts au-dessus de l'état fondamental, on peut déter-

mineurs d'onde au lieu des fréquences. Les ordonnées I_λ de la nouvelle courbe se déduisent de celles I_ν de la courbe originale par la relation connue :

$$I_\lambda = I_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = - \frac{I_\nu}{\lambda^2} .$$

Cela a pour conséquence de donner pour la courbe en λ un maximum de longueur d'onde plus courte que pour la courbe en ν .

miner la loi de variation du nombre des chocs efficaces avec la vitesse : c'est la fonction d'excitation de cet état. Il est évident que cette fonction doit être nulle pour toutes les énergies électroniques inférieures à e ; à partir de e elle croît, passe par un maximum, puis, la vitesse des électrons devenant de plus en plus grande, elle tend vers zéro.

Plusieurs auteurs ont déjà étudié de façon plus ou moins directe la forme de la fonction d'excitation des raies de la molécule d'hydrogène. Brasefield (38), en particulier, a montré que la fonction d'excitation différait très nettement pour

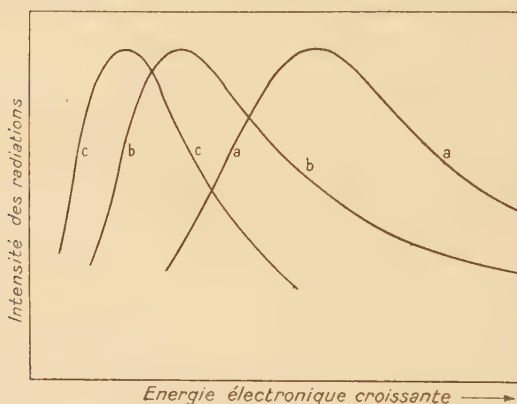


Fig. 22.

les simplets et les triplets ; pour les premiers, elle est représentée par une courbe telle que *a* (fig. 22), pour les seconds par une courbe telle que *b* ⁽¹⁾. Finkelburg (39), en étudiant les résultats des expériences de Gehrke et Lau sur l'excitation du spectre de l'hydrogène par rayons cathodiques, a retrouvé ce même résultat.

(1) Dans ce deuxième cas les mesures n'ont pas permis de déterminer exactement la position du maximum, mais on peut dire avec certitude qu'il se produit sûrement avant celui des simplets (je suppose toujours que l'on opère par vitesses électroniques croissantes).

L'excitation du spectre continu exigeant simplement, d'après Winans et Stueckelberg que la molécule soit portée au niveau relativement peu excité $2s^3\Sigma$ (fig. 20) on doit s'attendre à ce que la fonction d'excitation du spectre continu passe par un maximum pour une énergie électronique plus faible que pour les triplets, c'est-à-dire à ce qu'elle ait une forme analogue à la courbe *c* (fig. 22). C'est bien que semblent indiquer les courbes de la figure 14. Lorsqu'on fait décroître la pression de l'hydrogène du tube, le libre parcours moyen des électrons augmente et par suite également leur énergie cinétique : autrement dit la pression et l'énergie moyenne des électrons varient en sens inverse. Le spectre continu est donc excité pour des énergies plus faibles que celles des raies du spectre secondaire que l'on observe dans le visible, l'infra-rouge et le proche ultra-violet ⁽¹⁾ comme la théorie le laissait prévoir ⁽²⁾, et ainsi que des expériences, relatées plus loin (p. 71) le confirment.

Remarque I. — On voit que la fonction d'excitation du spectre continu n'a une valeur notable que dans des limites d'excitation assez étroites, résultat déjà signalé par Horton et Miss Davies (40), par Gehrke et Lau (41), et par Finkelburg (42).

⁽¹⁾ Ces observations sont d'accord avec celles de Horton et Miss Davies (40) qui ont trouvé que le spectre continu pouvait s'exciter seul par bombardement par des électrons de 11,6 volts (leur bleue), alors que, si le potentiel accélérateur dépassait 12,6 volts les raies secondaires et les raies de Balmer prenaient une grande importance. D'accord également avec l'observation souvent faite [voir en particulier : Kaplan (59) et voir plus loin page 71] que dans la première strie bleue de la colonne positive d'un tube à hydrogène le spectre continu prédomine : or c'est dans cette première strie que les électrons ont la plus faible énergie.

⁽²⁾ On peut remarquer de plus que la courbe relative au triplet fig. 14) décroît plus vite, lorsque la pression est faible, que celle du simplet, en parfait accord avec les observations de Brausefield,

Remarque II. — Le schéma des niveaux (fig. 20) laisse bien concevoir comme possible l'excitation du spectre continu sans les raies du spectre secondaire proche ⁽¹⁾, résultat qui avait été annoncé par Horton et Miss Davies (40), Lemon (43), Freeman (44) mais récemment contesté par Vencov (45). Sous la pression la plus forte qui ait été étudiée dans ce travail, ce résultat avait déjà été presque atteint, mais on ne peut évidemment arriver à l'élimination complète de toutes les raies que par l'emploi de l'excitation parfaitement homogène par un faisceau d'électrons : c'est ce que Chalonge et Vassy ont montré récemment (69).

Conclusion. — La théorie de Winans et Stueckelberg semble donc bien vérifiée : le spectre continu serait dû au passage $2s^3\Sigma \rightarrow 1s^3\Sigma$ avec dissociation. Il est évident qu'un autre spectre continu pourrait provenir de transitions entre un niveau de triplets plus élevé que $2s^3\Sigma$ et $1s^3\Sigma$, mais il aurait son maximum plus loin dans l'ultra-violet et seule une étude faite dans la région de Schumann pourrait nous renseigner sur ce point.

Variations de la distribution de l'énergie dans le spectre continu ⁽²⁾.

La courbe d'énergie du spectre continu peut subir des modifications relativement importantes avec les conditions d'excitation, tout en conservant cependant la même allure générale. Nous allons voir comment on peut mettre en évidence expérimentalement ces déformations.

1° Etude du spectre d'un tube à hydrogène sous diverses pressions et pour diverses intensités de courant. — Dans

⁽¹⁾ Les raies de l'ultra-violet extrême doivent, bien entendu, toujours exister dans ce cas.

⁽²⁾ Des recherches ont déjà été faites sur ce sujet, et n'ont pas conduit à des résultats bien nets. Elles sont résumées dans la monographie de Finkelburg (2).

l'étude faite plus haut (page 43) j'ai admis implicitement que les variations de la pression ou de l'intensité du courant de décharge modifiaient toutes les radiations du spectre continu sensiblement dans le même rapport. Ceci était parfaitement justifié car il s'agissait alors seulement de montrer que les raies et le fond continu évoluaient de façon très différente avec les conditions de la décharge. Mais en réalité la loi de

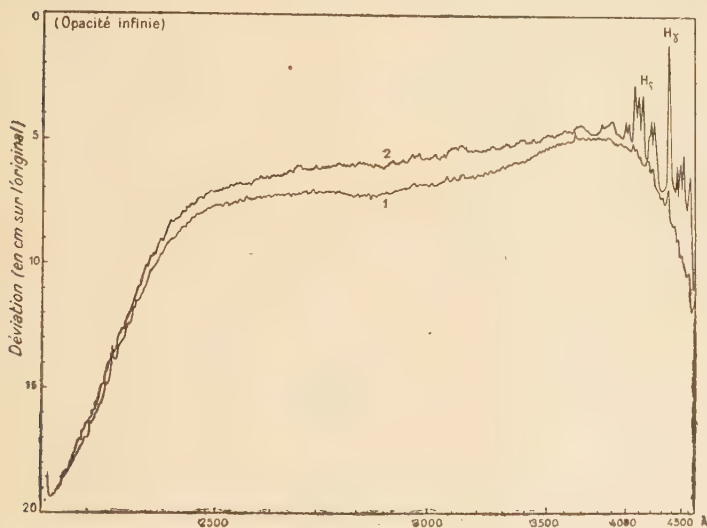


Fig. 23. — Courbe 1 : pression 91 mm ; pose 30 sec ; courant 50 m A ; tension aux bornes 9500 volts.

Courbe 2 : pression 2 mm ; pose 30 sec ; courant 50 m A ; tension aux bornes 1000 volts ; les intensités de toutes les radiations sont divisées par 4,3 par interposition d'une grille.

variation de l'intensité des diverses radiations du fond avec l'excitation n'est pas rigoureusement la même ⁽¹⁾.

Lorsque la pression reste comprise entre 2 et 5 mm. et que

⁽¹⁾ Contrairement au résultat de Seeliger et Pommerenig (60) qui avaient trouvé les mêmes rapports d'intensité entre les radiations 2 480, 2 770, 3 190 et 3 560 Å, quand les conditions d'excitation varient.

l'intensité du courant ne dépasse pas une cinquantaine de milliampères, la forme de la courbe d'énergie peut être considérée comme stable : le rapport des intensités de deux radiations quelconques ne change pratiquement pas ; l'intensité d'une radiation quelconque varie proportionnellement au courant ⁽¹⁾. Nous verrons plus loin que cette constatation

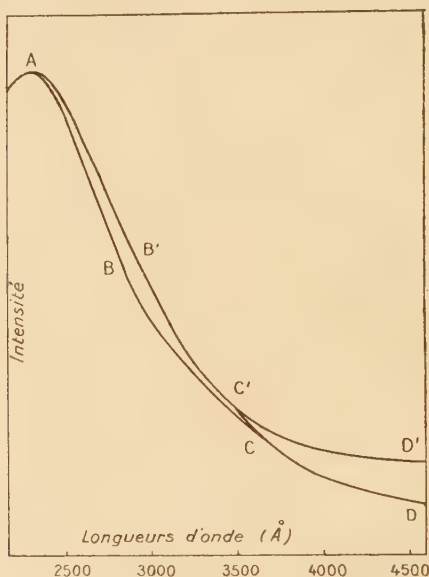


Fig. 24.

⁽¹⁾ Dans l'étude du tube à hydrogène publié dans la *Revue d'Optique* (4) nous avons signalé que cette loi était la même pour toutes les excitations. Mais en réalité nos expériences avaient porté sur des régimes trop peu différents pour que nous puissions constater une différence. Bay et Steiner (61) ont essayé de mettre en évidence les variations dans la courbe d'énergie du spectre continu de l'hydrogène, en mesurant le rapport de l'énergie w_1 rayonnée par un tube à hydrogène entre 1 900 et 3 660 Å, à l'énergie totale w_2 rayonnée entre 3 660 et 6 440 Å, pour des pressions de l'ordre de quelques millimètres de mercure. Ils trouvent que ce rapport croît très notablement avec la pression, alors que nous le trouvons pratiquement constant dans les

pourrait conduire à une application intéressante. Etendons les limites de l'étude en revenant aux conditions mêmes de l'expérience de la page 43. La pression décroît de 91 mm. à 5 mm., le courant étant maintenu constant et égal à 50 milliampères. Le spectre se modifie dans le sens indiqué par les enregistrements de la figure 23. On peut traduire ce résultat ainsi : supposons que ABCD (fig. 24) représente la distribution de l'énergie dans le spectre continu pour la pression la plus forte (lumière bleue, raies faibles). Lorsque la pression baisse (lumière blanchâtre ou plus ou moins rouge, raies plus intenses), cette courbe se déforme : si l'on multiplie toutes les ordonnées par un facteur tel que l'ordonnée du sommet ait toujours la même valeur, on obtient une courbe telle que AB'CD. En réalité, toutes les ordonnées croissent (le facteur multiplicatif est donc < 1) mais, alors que l'accroissement se fait sensiblement suivant la même loi pour le sommet et pour la région 3500-4500 Å, il est un plus rapide entre 2500 et 3500 Å.

De 5 à 2 mm., comme nous venons de le voir, la courbe ne change pas.

L'étude ne peut se poursuivre avec le tube à électrodes intérieures que jusqu'à des pressions d'environ 0,2 mm. de mercure. Pour aller plus bas je suis revenu au tube à électrodes extérieures excité par ondes entretenues : j'ai pu comparer ainsi les spectres émis sous des pressions variant de 3,4 à 0,037 mm.

Pour les faibles pressions, un deuxième type de déformations apparaît : on passe (fig. 24) de la courbe AB'CD (pression de quelques millimètres) à une courbe telle que

mêmes circonstances : cette divergence tient à ce que Bay et Steiner mesurent dans w_2 la somme des énergies du spectre continu et du spectre de raies. Or ce dernier est plus intense aux basses pressions qu'aux hautes et c'est cette variation qui explique leur erreur.

AB'C'D' (pression de quelques centièmes de millimètre). En fait, toutes les intensités décroissent avec la pression mais les ordonnées d'abscisse supérieure à $3500 \text{ \AA}$ décroissent moins vite que les autres.

L'étude est difficile à faire car, dans cette région spectrale ($\lambda > 3500 \text{ \AA}$), les raies secondaires sont très nombreuses et on sait qu'aux basses pressions elles se développent considérablement et cachent presque complètement le spectre continu. Pour confirmer ce dernier résultat, j'ai utilisé un spectrographe Hilger à déviation constante, à optique de verre, plus dispersif que le petit spectrographe à optique de quartz employé précédemment (dispersion $45 \text{ \AA}$ par millimètre vers $4500 \text{ \AA}$) et une fente très fine. L'enregistrement des spectres au microphotomètre donne des courbes telles que celles de la figure 25 : les raies apparaissent comme beaucoup plus serrées et plus intenses sous $0,1 \text{ mm.}$ (courbe C_2) que sous $2,7 \text{ mm.}$ (Courbe C_1). Les parties les plus opaques (minima) des deux courbes se placent sur une courbe régulière qu'il est facile de tracer (en trait discontinu) et qui représente le noircissement que produirait le fond continu seul. Etant donné cependant que les points qui déterminent cette courbe sont peu nombreux pour la faible pression, je me suis assuré en consultant les tables des raies de l'hydrogène (50) que ces points correspondent bien à des « fenêtres » permettant de voir le fond continu : les raies y sont en effet faibles et espacées. Les différences entre les courbes C_1 (reproduite, en bas, en C'_1) et C_2 sont bien conformes à la déformation annoncée.

En résumé, à courant constant, aux fortes pressions, on observe la courbe ABCD ; aux pressions moyennes, AB'CD ; aux faibles pressions AB'C'D'.

On peut conduire l'étude autrement et, laissant constante la pression, faire varier le courant. Lorsque l'intensité du courant augmente, la courbe subit une déformation du type ABCD $\rightarrow$ AB'CD : l'intensité de toutes les radiations

croît, mais elle croît plus vite entre 2400 et 3500 Å que

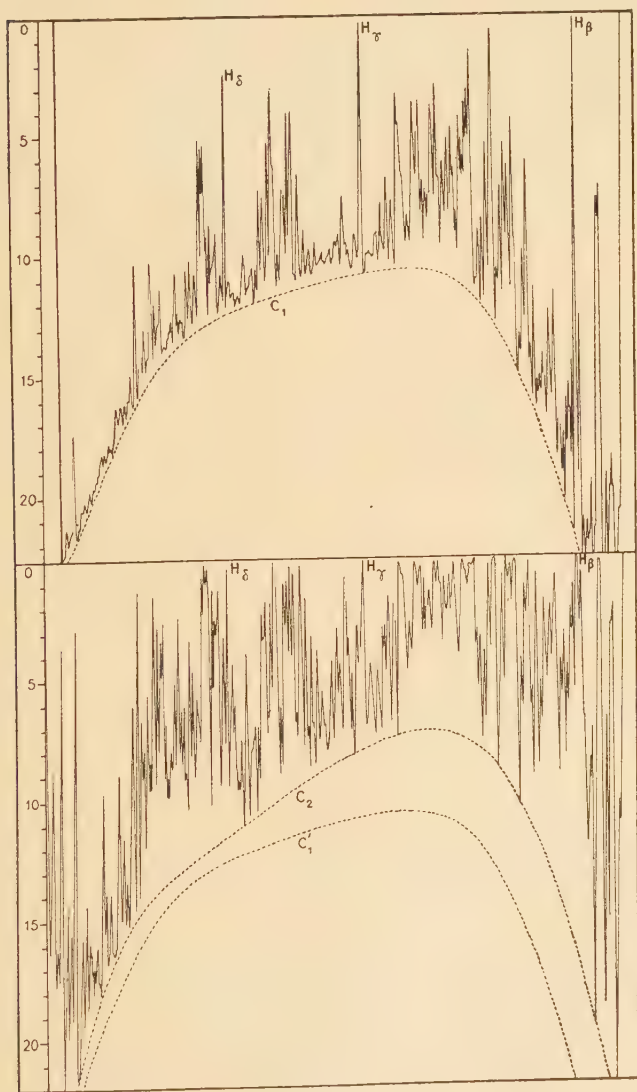


Fig. 25.

pour les régions de longueurs d'onde voisines de 2 400 ou supérieures à 3 500 Å. Nous en voyons un exemple très net figure 26 : la pression était forte : 91 mm. ; l'intensité du courant et la tension aux bornes étaient respectivement 50 milliampères et 9 500 volts pour la courbe 1 ; 206 milliampères et 6 500 volts pour la courbe 2.

Pour obtenir une déformation appréciable sous une pression de quelques millimètres il faudrait un courant de

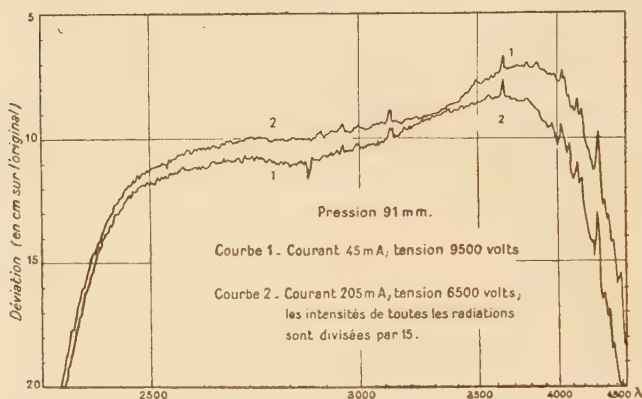


Fig. 26. — Si l'on avait réduit l'intensité du spectre 1 par un facteur convenable, les parties de grande longueur d'onde des courbes 1 et 2 auraient coïncidé et la figure aurait été analogue à 23 (déformation ABCD $\rightarrow$ AB'CD).

décharge que le tube ne pourrait supporter (¹). Il est facile de tourner la difficulté en excitant l'hydrogène par des décharges faiblement condensées à l'aide du montage décrit

(¹) Nous avons signalé (5) qu'en employant un tube à hydrogène sous quelques millimètres de pression mais avec un capillaire dépoli, on obtenait une importante déformation de la courbe d'énergie. Nous n'avons pu reproduire ce phénomène. Il est possible que l'observation précédente ait été faussée par la présence d'une pulvérisation des électrodes sur la fenêtre de quartz (le tube en question avait en effet beaucoup servi).

précédemment pour l'excitation du spectre atomique (page 21). Il faut que la capacité soit faible ($C = 0,005 \mu F$) pour que le rayonnement continu atomique soit négligeable. On voit, figure 27, un exemple de cette déformation : l'intensité des radiations $2400-3500 \text{ \AA}$ est plus grande dans le spectre 2 (décharges condensées) que dans le spectre 1 (décharges non condensées). Cette déformation ne peut en aucune façon être attribuée au spectre continu atomique

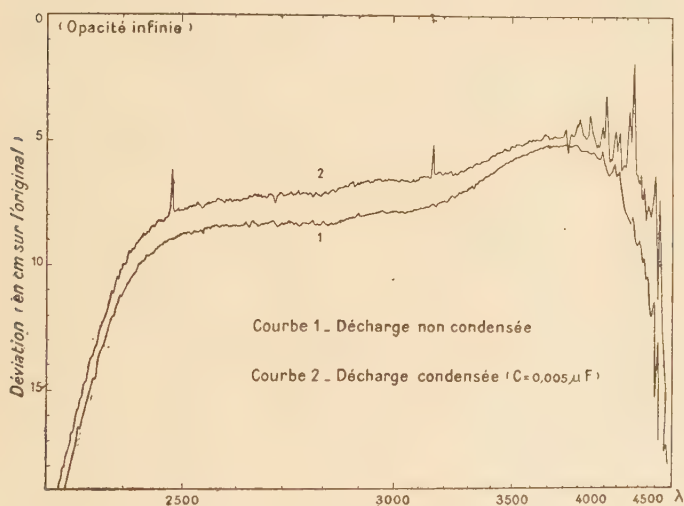


Fig. 27.

puisque, dans le cas du spectre atomique, elle serait en sens contraire; les grandes longueurs d'onde deviendraient plus intenses que les faibles. Il y a une très grande analogie entre les figures 23 et 27 : en passant de la courbe 1 à la courbe 2, on observe dans les deux cas une déformation analogue du spectre continu et une augmentation d'intensité des raies secondaires.

Nous allons voir maintenant que ces mêmes déformations peuvent s'observer sur une colonne de gaz très courte, de

longueur égale au diamètre du capillaire, soit 4 ou 5 mm., et que, par suite, elles ne peuvent être attribuées à une auto-absorption.

2° Étude du spectre des diverses stries de la colonne positive. — Lorsque la pression n'est pas trop faible, la partie étroite du tube à décharges, occupée par la colonne positive est divisée en stries lumineuses et sombres. La couleur de toutes ces stries n'est pas la même. Si l'on excite le tube au moyen de courant redressé par un kénotron, on

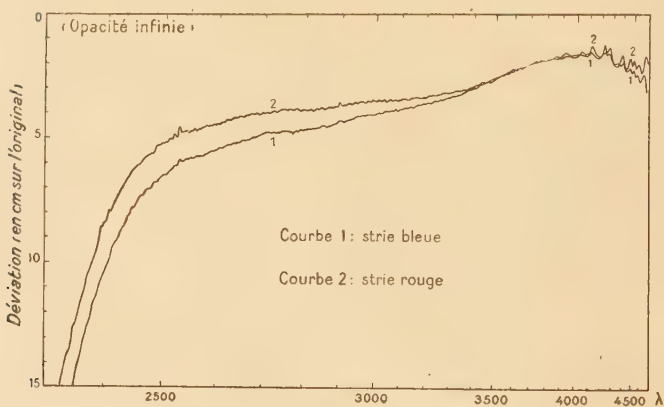


Fig. 28.

constate généralement que la première strie, qui occupe l'entrée du tube étroit la plus voisine de la cathode, est bleue sur la face qui est contiguë à l'espace sombre de Faraday. Les autres stries sont en général plus ou moins roses. Pour étudier le spectre de ces stries dans l'ultra-violet, un tube en silice est nécessaire. J'ai utilisé successivement plusieurs tubes en silice fondue, ayant la même forme générale que le tube décrit plus haut (page 19), mais sans réfrigérant. Les images de plusieurs points de la colonne positive étaient successivement projetées sur la fente du spectrographe et les

spectres pris sur la même plaque. Comme l'absorption de la silice fondue peut varier notablement d'un point à l'autre, on procédait de préférence, lorsque c'était possible, de la façon suivante : on projetait d'abord sur la fente l'image de la strie bleue, puis, sans changer les positions relatives du spectrographe et du tube, on intervertissait le sens des pôles, si bien qu'en général une strie rouge se substituait à la strie bleue.

Le résultat général de cette étude c'est que si le spectre d'une strie bleue possède une courbe d'énergie telle que ABCD (fig. 24), pour celui d'une strie rouge cette courbe est du type AB'CD. De plus l'intensité des raies est en général faible dans une strie bleue, beaucoup plus forte dans une rouge ⁽¹⁾. On voit bien sur la figure 28 qu'en passant de la strie bleue à la strie rouge l'intensité des raies a augmenté et que le fond continu est devenu un peu plus intense entre 2 300 et 3 500 Å.

Crew et Hulburt (19), en photographiant comme je l'ai fait le spectre des diverses stries d'un tube à hydrogène, avaient observé que celui de la strie bleue était exempt de raies, et parfaitement continu, résultat assez voisin de celui qui vient d'être signalé.

3° Étude des spectres bleu et violet de la molécule d'hydrogène, produits par bombardement électronique ⁽²⁾. — Le dispositif utilisé pour provoquer l'émission de ces spectres, très analogue à celui de Freeman (44), est représenté sur la figure 29. Les électrons sont émis par le filament de platine F recouvert d'oxydes alcalino-terreux ⁽³⁾,

⁽¹⁾ Dans une étude similaire (58) Hukamoto signale le même fait. Il observe que lorsque l'on passe d'une strie bleue à une rouge, l'intensité relative du spectre continu et des raies de triplets diminue par rapport à celle des raies de simplets.

⁽²⁾ Cette étude a été faite en collaboration avec M. Vassy (69).

⁽³⁾ Pour le préparer on recouvre le filament de carbonates

porté au rouge sombre par un courant électrique. L'air liquide a pour but de condenser les impuretés carbonées provenant du revêtement du filament, lesquelles donnent lieu à des bandes très nombreuses lorsque celui-ci n'est pas suffisamment formé. L'anode A est un cylindre de nickel à axe vertical dont le bord supérieur se trouve à 25 mm. environ de F. Le dispositif potentiométrique figuré permet de faire varier la tension anodique. Au moyen d'un osmorégulateur en platine on introduit dans l'appareil, préalablement vidé, de l'hydrogène sous une pression de 0 mm. 15 de mercure environ.

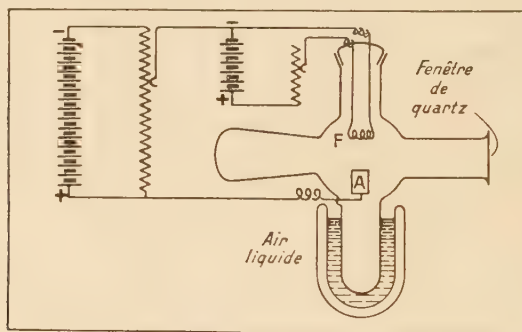


Fig. 29.

Pour une valeur de la tension anodique voisine de 80 volts ⁽¹⁾ et un chauffage convenable du filament F, le gaz entourant F s'illumine en bleu dans un assez grand volume. Une augmentation de tension de l'ordre de 2 volts suffit pour faire virer au violet la couleur de cette partie de la décharge ⁽²⁾.

alcalino-terreux en suspension dans une solution de collodion dans des solvants organiques, puis on le chauffe au rouge sombre dans le vide, pour dissocier les carbonates.

⁽¹⁾ Cette tension est beaucoup plus grande que celle trouvée par Horton et Miss Davies (40) par suite de la très forte charge négative d'espace due à l'intensité du flux électronique.

⁽²⁾ Le courant filament-plaque reste généralement compris entre 15 et 30 milliampères.

Une pose de l'ordre de 30 minutes dans le premier cas, de 15 minutes dans le second permet d'obtenir un bon spectre de la décharge sur plaque Ilford sort-gradation au moyen d'un petit spectrographe Hilger à optique de quartz. Le spectre de la lueur bleue, est, ainsi qu'il a été signalé à plusieurs reprises (40, 41, 43, 44), absolument continu et dépourvu de toute raie moléculaire ou atomique de l'hydro-

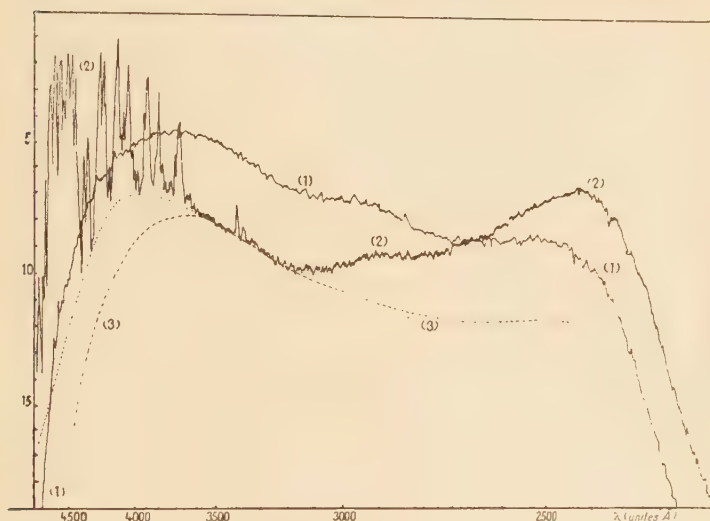


Fig. 30.

gène ⁽¹⁾. Dans le spectre de la lueur violette sont présentes, superposées au spectre continu précédent, les raies du spectre secondaire avec une très forte intensité et, assez faibles, les premières raies de Balmer.

Sur la figure 30 sont reproduits les enregistrements au

(¹) Il doit cependant contenir les raies moléculaires de la région de Schumann. Dans la région spectrale étudiée il ne contient que la première raie des séries principales du strontium et du baryum, raies d'impuretés provenant des oxydes du filament.

microphotomètre de ces deux spectres photographiés sur la même plaque. La courbe ponctuée représente le spectre continu de la décharge violette dans la région des raies. On voit que l'énergie est distribuée de façon très différente dans ces deux spectres continus. En (3) a été tracée, à partir des courbes de noircissement de la plaque, la courbe que donnerait le spectre bleu si l'on affaiblissait toutes ses radiations dans un même rapport. La comparaison des courbes (2) et (3) montre clairement de grandes différences de répartition énergétique entre les spectres continus des lueurs bleue et violette. La courbe (3) étant du type ABCD (fig. 24), la courbe (2) serait du type A'B'C'D' présentant, d'une façon extrêmement nette les deux types de déformation signalées plus haut. Quant au spectre d'un tube à hydrogène ordinaire (pression 3 mm., courant 20 mA environ) il est intermédiaire entre les deux précédents : il est du type AB'CD.

Résultats. — Donc, aussi bien par l'étude du rayonnement d'un tube à hydrogène que par celle des lueurs excitées dans l'hydrogène par un bombardement électronique, on arrive aux mêmes conclusions générales :

a) lorsque la lumière émise est bleue, les raies secondaires sont absentes ou du moins peu intenses et la courbe d'énergie a une forme telle que ABCD (fig. 24) ;

b) lorsque les raies se développent (lumière rose), la courbe tend vers AB'CD ;

c) lorsque les raies sont devenues très intenses par rapport au spectre continu (couleur plus ou moins violacée) sa courbe d'énergie est voisine de AB'C'D'.

Je vais essayer de montrer dans le paragraphe suivant comment on peut, à l'aide de la théorie de Winans et Stueckelberg, convenablement développée, rendre compte de ces modifications de la courbe d'énergie.

Essai d'extension de la théorie de Winans et Stueckelberg.

— Le spectre continu est dû à la transition de $2s^3\Sigma \rightarrow 1s^3\Sigma$,

mais Winans et Stueckelberg n'ont pu pousser leurs calculs jusqu'au bout et prévoir la distribution de l'énergie dans ce spectre que dans le cas où l'électron excité se trouve, au départ, sur le niveau de vibration nulle $v' = 0$. La courbe d'énergie possède alors un maximum assez voisin de 2400 Å ⁽¹⁾. Mais, *a priori* des sauts vers l'état instable doivent se faire également à partir des niveaux $v' = 1, 2, \dots$. L'intervalle qui sépare deux niveaux de vibration étant assez notable, 0,3 volts environ (53), il doit correspondre à chacun un spectre continu différant assez nettement des autres. Le principe de Franck et Condon permet de prévoir qualitativement la forme des courbes d'énergie relatives à ces différents niveaux de vibration : si l'on désigne respectivement par $S_0, S_1, S_2, \dots$, les spectres continus émis à partir des niveaux de vibration $v = 0, 1, 2 \dots$ de l'état électronique $2s^3\Sigma$, le spectre S_1 doit avoir deux maxima d'intensité correspondant aux sauts a_1c_1 et b_1d_1 (fig. 21) ; le spectre S_2 , deux maxima plus écartés correspondant aux sauts a_2c_2 et b_2d_2 , etc. ⁽²⁾. Tous ces spectres doivent s'étendre indéfiniment du côté des grandes longueurs d'onde et avoir une limite — qu'ils doivent d'ailleurs atteindre avec une intensité très faible — dans la région de Schumann. Ces limites sont faciles à calculer. Elles correspondent pour $S_0, S_1, S_2, \dots$ respectivement aux sauts électroniques depuis les niveaux de vibration $v = 0, 1, 2, \dots$ de $2s^3\Sigma$ jusqu'à l'état correspondant à la dissociation de la molécule en deux atomes sans vitesse (asymptote). L'intervalle de deux niveaux de vibration étant égal environ à 0,3 volts ou 2340 cm.^{-1} , les valeurs de ces sauts sont, en nombres d'ondes, respectivement 60.000 pour S_0 (d'après Winans et Stueckelberg), $60\,000 + 2430$ S_1 , $60\,000 + 2$

(1) Il s'agit de la courbe $I = f(\lambda)$.

(2) Pour S_0 les deux maxima que l'on aurait pu prévoir sont si voisins qu'ils se sont composés en un seul correspondant à un saut tel que $\alpha\beta$.

$\times 2430$ pour S_2 , ... ce qui donne comme longueurs d'onde des limites $1666 \text{ \AA}$ pour S_0 , $1600 \text{ \AA}$ pour S_1 , $1540 \text{ \AA}$ pour S_2 ,

Le spectre continu global émis par un tube à hydrogène doit donc être la superposition de ces divers spectres produits avec des intensités variées. L'examen des bandes de Fulcher, $3p^3\Pi - 2s^3\Sigma$, dans les différentes conditions d'excitation de la décharge, montre que pour $3p^3\Pi$, l'importance relative des niveaux de vibration décroît quand le quantum de vibration croît : l'intensité générale des bandes décroît en effet quand

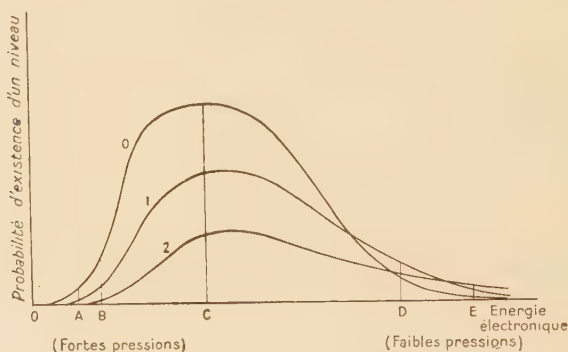


Fig. 31.

on passe de $0 \rightarrow 0$ à $4 \rightarrow 4$ ⁽¹⁾. Il est donc probable qu'il en est de même pour $2s^3\Sigma$ et que, en général, le spectre continu S_0 est plus intense que S_1 , S_1 plus intense que S_2 , ...

⁽¹⁾ Dans des publications antérieures (5) j'avais signalé que cette différence s'atténuait lorsque la pression décroissait c'est-à-dire qu'aux faibles pressions les transitions entre les niveaux de vibration supérieurs des deux configurations électroniques prenaient une importance relative croissante, alors qu'aux hautes pressions, c'était la transition $0 \rightarrow 0$ qui prédominait. Je pense maintenant que la dispersion du spectrographe employé n'est pas suffisante pour permettre de maintenir cette observation : la prédominance de $0 \rightarrow 0$ aux fortes pressions n'est peut être qu'apparente et dû au fait qu'il se superpose au spectre de cette région des raies récemment classées (54) de $3d^3\Sigma - 2p^3\pi$, raies qui sont particulièrement fortes aux hautes pressions.

Ceci permet d'imaginer que les fonctions d'excitation des divers niveaux de vibration de $2s^3\Sigma$, donnant en fonction de l'énergie des électrons excitateurs le nombre des atomes existant dans chacun de ces états, sont représentées par des courbes telles que 0 (pour $v = 0$), 1 (pour $v = 1$), 2 (pour $v = 2$), ... sur la figure 31, le maximum de 0 se produisant pour une énergie légèrement plus faible que celui de 1, etc... Il s'ensuivrait que, pour une faible énergie d'excitation telle que celle correspondant à A (forte pression), le spectre S_0 prédominerait, puis, en B, l'énergie croissant (la pression diminuant) le spectre S_1 prendrait à son tour une importance assez grande, sans que les autres spectres $S_2, S_3...$ interviennent beaucoup. Dans un domaine assez large autour de C (pressions moyennes de l'ordre de 3 mm., stries roses) les proportions relatives des divers spectres changeraient peu, puisque l'on serait au voisinage des maxima des diverses courbes : la distribution de l'énergie dans le spectre résultant serait donc sensiblement constante. Enfin, pour des excitations plus fortes, telles que D (faibles pressions) ce sont les spectres $S_2, S_3...$ qui prédomineraient.

Ceci expliquerait les trois stades en lesquels on peut, comme nous l'avons vu, décomposer l'évolution du spectre continu. Mais on peut aller plus loin :

1° La courbe d'énergie du spectre émis par un tube sous quelques millimètres de pression (fig. 19, courbe 1) apparaît comme décroissant moins vite, lorsqu'on va du maximum vers les grandes longueurs d'onde, que celle calculée par Winans et Stueckelberg (fig. 19, courbe 2) et c'est bien là ce que l'on doit attendre, puisque la courbe théorique est relative au seul spectre S_0 , alors que la courbe observée résulterait de la superposition de S_0 avec des spectres ayant chacun deux maxima, dont un dans cette région de plus grande longueur d'onde ;

2° Les déformations observées dans le spectre continu de l'hydrogène en fonction des conditions d'excitation, s'expli-

quent très bien dans l'hypothèse de fonctions d'excitation telles que celles qui viennent d'être imaginées. En effet lorsqu'on passe d'une excitation faible (point A de la figure 29, forte pression ou strie bleue de la colonne positive des tubes à décharge, spectre bleu du bombardement électronique, courbe ABCD de la figure 24) à une excitation moyenne (point B de la figure 29, pression 3 mm. par exemple, courbe AB'CD de la figure 24) la figure 29 montre que le spectre S_1 se développe rapidement : ce spectre doit présenter un maximum de longueur d'onde supérieure à $2400 \text{ \AA}$ et c'est à ce maximum que serait dû l'écart BB'. Aux fortes excitations (point D de la figure 29, faible pression, spectre violet du bombardement électronique) ce sont les spectres $S_2, S_3, \dots$ qui doivent prendre une importance relative plus grande (d'une façon absolue l'intensité générale du spectre continu décroît peu à peu) et comme chacun de ces spectres présente vraisemblablement un maximum d'intensité de longueur d'onde plus grande que celle du maximum du spectre précédent, on comprendrait que le spectre résultant se développe davantage dans la région visible.

A des pressions encore plus faibles que celles qui ont été considérées ici (0,001 mm.), Herzberg (22) et Brasefield (52) ont observé un spectre continu très différent du précédent. Il présenterait d'après Brasefield, un maximum entre 4 500 et 4 800 $\text{\AA}$. Ce spectre (que Brasefield attribue à l'ion H_2^+) pourrait être le spectre continu de l'hydrogène correspondant à un point tel que E (fig. 29) ; dans ce cas ce maximum serait l'un des deux maxima de S_2 par exemple.

Conclusion. — Toutes les observations faites sur le spectre continu moléculaire, distribution de l'énergie, conditions d'excitation, fluctuations de la courbe d'énergie s'expliquent donc bien soit par la théorie primitive de Winans et Stueckelberg, soit par le développement qui en est proposé.

Applications du spectre continu.

1) **Emploi du spectre continu de la molécule d'hydrogène dans les études d'absorption ultra-violette.** — Nous avons déjà vu plus haut l'avantage marqué que présente pour les études d'absorption, le spectre continu de l'hydrogène sur les autres spectres continus (en général spectres de corps incandescents) par suite de la forme de sa courbe d'énergie (page 52). Aussi, l'usage de tubes produisant ce spectre avec intensité commence-t-il à se répandre dans les laboratoires ⁽¹⁾. Par leur grande stabilité, ils sont de plus parfaitement adaptés aux recherches de photométrie photographique (4).

2) **Le spectre continu de l'hydrogène moléculaire, étalon de répartition énergétique.** — Je veux reprendre ici une suggestion que nous avons émise il y a quelques années, M. Lambrey et moi (4), relativement à l'emploi possible de ces tubes comme étalons secondaires de répartition énergétique dans l'ultra-violet. La forme de la courbe d'énergie du spectre continu moléculaire est en effet, comme nous l'avons vu, pratiquement indépendante du régime dans de larges limites : d'une façon plus précise, pour un même tube, contenant de l'hydrogène sous une pression variant de 1 à 5 mm. par exemple, et traversé par un courant de décharge ne dépassant pas 50 milliampères, le rapport des intensités de deux radiations quelconques du spectre continu est constant. Nous

(1) Alors qu'en France on utilise les tubes décrits plus haut [page 19, voir également (4)], en Allemagne on emploie les tubes mis au point par Bay et Steiner (61, 62). Lawrence et Edlefsen (63) ont construit un tube de grandes dimensions dans lequel ils peuvent faire passer un courant de 3 ampères sous 3 000 volts : l'intensité du spectre continu dans la région 2 536 est du même ordre de grandeur que l'intensité de la raie 2 536 d'une lampe Cooper Hewitt en quartz fonctionnant dans les conditions normales.

avons contrôlé que cette propriété reste vraie pour les spectres émis par deux tubes ne différant pas beaucoup, tubes de la même série, ou même tube présentant des capillaires un peu différents par le diamètre ou la longueur et des électrodes de nature et de forme différentes. Des différences peuvent cependant survenir au-dessous de $2\,300\text{ \AA}$ par suite des différences de pureté des fenêtres de quartz ou des projections métalliques qui peuvent s'y produire au bout de quelque temps de fonctionnement intensif. Il semble donc qu'avec des spécifications très grossières fixant approximativement la longueur et le diamètre du capillaire, la pression du gaz, la valeur du courant à ne pas dépasser, on pourrait définir une source dont la forme de la courbe d'énergie serait bien déterminée au moins jusque vers $2\,300\text{ \AA}$. Par comparaison photométrique d'un spectre continu ou d'un spectre de raies à ce spectre de l'hydrogène, on pourrait alors déterminer en valeur relative, les intensités des radiations du spectre étudié. Cette source présenterait sur le corps noir l'avantage d'une répartition énergétique plus pratique, surtout dans l'ultra-violet, d'une construction et d'un emploi beaucoup plus simple. Par contre, elle aurait l'inconvénient de ne pouvoir servir que comme étalon secondaire, dont il faudrait au préalable reprendre la détermination de la courbe d'énergie d'une façon plus précise qu'il n'a pu être fait dans ce travail.

CHAPITRE V

Le spectre continu de l'atome d'hydrogène dans les étoiles des types A et B ⁽¹⁾.

Le spectre de l'atome d'hydrogène en absorption. — Le spectre continu de l'atome d'hydrogène a été observé dans les étoiles depuis longtemps et a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Les plus importantes et les dernières en date sont celles de Ch'ing Sung Yü (55, 56), à l'Observatoire Lick ⁽²⁾. Elles ont eu principalement pour but la mesure de l'absorption continue exercée par l'hydrogène de l'atmosphère stellaire sur le rayonnement de la photosphère des étoiles des types A et B.

J'ai essayé, en collaboration avec M. Jules Baillaud, de retrouver les résultats de Yü en évitant certaines des objections que l'on pouvait faire au travail de ce dernier. Nous avons utilisé pour cela un certain nombre d'excellents clichés qui avaient été pris il y a quelques années par M. Jules Baillaud, à l'Observatoire du Pic du Midi, pour ses recherches de spectrophotométrie stellaire (57).

Les principaux parmi ces clichés ont été obtenus à l'aide d'un spectographe à prisme objectif. Ils comportent, outre un spectre stellaire ayant 0,5 mm. de haut et une longueur de 8 cm. entre 3 000 et 6 500 Å, une série de spectres de grada-

⁽¹⁾ En collaboration avec M. Jules Baillaud.

⁽²⁾ Une bibliographie des travaux antérieurs est contenue dans le premier mémoire de Yü (55).

tion obtenus à l'aide d'une lampe à incandescence avec le même temps de pose ⁽¹⁾).

Le principe de la méthode suivie par Yü dans ses recherches est le suivant : il fait choix d'une étoile de type BO, aussi dépourvue que possible de raies d'absorption ou d'émission de l'hydrogène et par suite, exempt du fond continu de la série de Balmer : ζ Ophiuci. Il assimile le rayonnement de cette étoile à celui d'un corps noir ayant une température de $22\,000^{\circ}$ K. Cela étant, il compare les autres étoiles des types A et B à cette étoile de référence. Faisant l'hypothèse que le rayonnement de la photosphère de ces étoiles, avant l'absorption de l'hydrogène, c'est-à-dire tel qu'il apparaît entre les raies de Balmer, est identique à celui d'un corps noir de température inconnue, la comparaison avec ζ Ophiuci lui permet de calculer cette température et par conséquent de déterminer quelle serait la courbe d'énergie du spectre de ces étoiles dans l'ultra-violet, si l'absorption continue de l'hydrogène n'existait pas. La comparaison entre cette courbe calculée et la courbe observée fournit la valeur de l'opacité de l'atmosphère d'hydrogène. Le résultat est que cette opacité est sensiblement constante et indépendante de la longueur d'onde dans tout le domaine étudié ($3\,700\text{--}3\,300\text{ \AA}$).

On peut faire à cette méthode deux critiques :

1^o Est-il légitime d'assimiler le rayonnement des étoiles des types A et B à celui de corps noirs ? Un certain nombre de résultats permettent d'en douter.

2^o Même si l'assimilation précédente était correcte, la température des étoiles BO semble être assez mal déterminée et le choix de la température $22\,000^{\circ}$ comporte un assez grand arbitraire.

Yü répond d'avance à ces objections en remarquant qu'une

(1) Pour le détail se reporter au mémoire de M. Jules Bailaud (57).

erreur de plusieurs milliers de degrés sur les températures des étoiles n'amènerait que de faibles changements dans l'absorption calculée.

Nous allons voir qu'en réalité la méthode qu'il emploie revient à peu près à une simple extrapolation. Il est en effet possible de retrouver ses résultats par une méthode purement empirique, qui comporte évidemment une part d'arbitraire mais qui n'oblige à faire aucune hypothèse sur le rayonnement ni sur la température des étoiles.

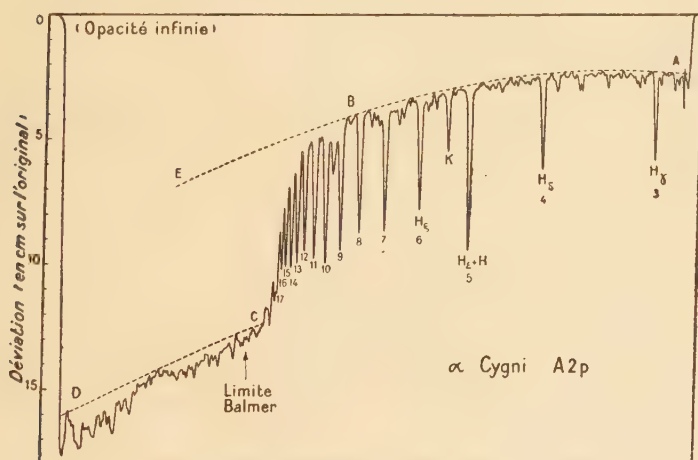


Fig. 32.

Prenons comme exemple α Cygni (A2p). Le microphotomètre enregistreur fournit du spectre de cette étoile une courbe que reproduit la figure 32. La courbe discontinue AB représente l'émission de la photosphère et CD cette même émission absorbée par l'hydrogène au delà de la limite de la série de Balmer. A partir de B les raies de Balmer sont trop serrées et le fond continu n'apparaît plus entre les raies : la courbe AB semble tracée avec une précision suffisante pour que l'on puisse l'extrapoler en BE d'une façon assez sûre. Or BE est sensiblement parallèle à CD ; comme d'autre part les

densités correspondant à BE et à CD se trouvent dans une région sensiblement rectiligne des courbes caractéristiques de noircissement (densité fonction du logarithme de l'intensité) on voit que la densité (ou l'opacité) de l'atmosphère d'hydrogène est constante au début du spectre continu pour toutes les radiations et il est probable qu'elle ne varie que très lentement avec la longueur d'onde.

L'étude de α Andromedæ (AOp) conduit au même résultat ⁽¹⁾ (fig. 33).

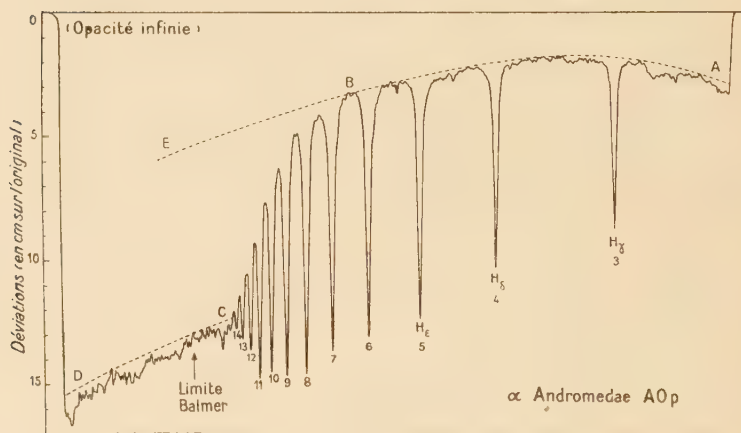


Fig. 33.

Pour α Aquilæ (A5) l'extrapolation est beaucoup moins sûre par suite de l'élargissement des raies (fig. 34).

On peut arriver à une conclusion analogue par une autre méthode. Supposons que l'on photographie sur une même plaque et avec des temps de pose différents, le spectre d'une même étoile, lorsqu'elle est au voisinage du méridien (pour que l'absorption atmosphérique soit sensiblement la même

⁽¹⁾ Les notations sont les mêmes α Cygni, α Andromedæ et α Aquilæ.

dans les deux cas). Nous avons vu plus haut (page 12) que l'on peut admettre, si les temps de pose ne diffèrent pas beaucoup que ces spectres sont identiques à ceux que l'on aurait obtenus en photographiant le spectre de l'étoile toujours avec le même temps de pose mais en faisant varier les intensités de toutes les radiations de ce spectre dans le même rapport (ce rapport étant d'ailleurs légèrement différent du rapport des temps de pose). C'est précisément ce qui a été fait pour

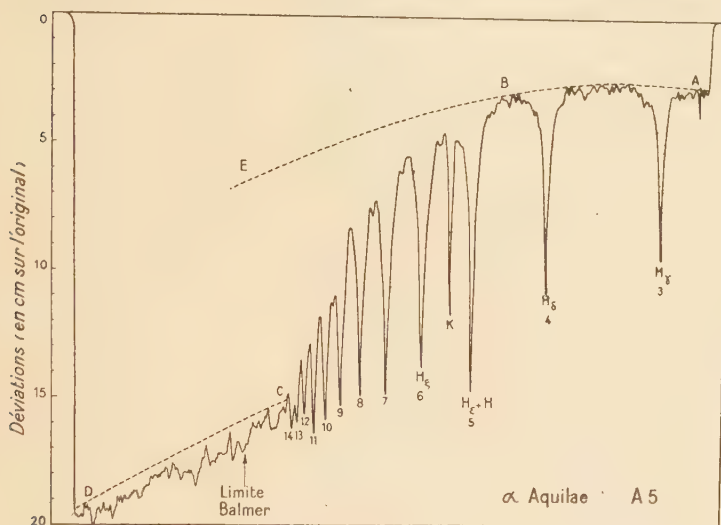


Fig. 34.

les spectres de 41 Arietis (B8) dont les enregistrements sont reproduits sur la figure 35 : nous pouvons donc admettre qu'ils sont pris avec le même temps de pose mais affaiblis différemment. On voit que la portion de courbe A_1B_1 qui représente le fond continu de l'étoile dans la région où les raies sont assez écartées pour le laisser apparaître, se prolonge tout naturellement par la courbe $B_1E_1F_1$ qui est très voisine de C_2D_2 . Donc avec un affaiblissement convenable pour le spectre 2, cette courbe C_2D_2 aurait pu venir prolonger A_1B_1

sans point anguleux. L'absorption continue exercée par l'atmosphère stellaire sur les radiations de longueur d'onde inférieure à la limite de la série de Balmer serait donc indépendante de λ et mesurée par le rapport des intensités d'une même radiation dans les deux spectres (si toutefois le second

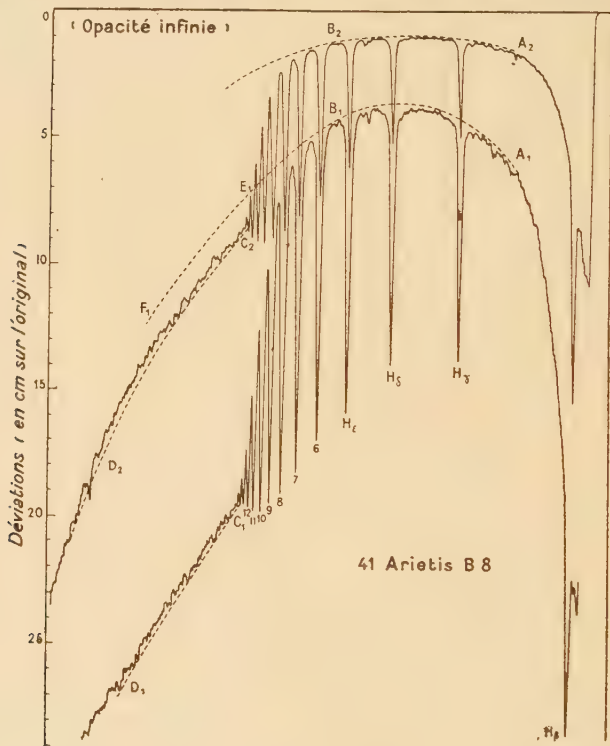


Fig. 35.

était pris dans des conditions telles que C_2D_2 coïncide avec le prolongement de A_1B_1).

Mêmes observations pour δ Persei (B5), figure 36 ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Les notations sont les mêmes sur cette figure que sur la précédente.

Conclusions. — Ces quelques observations confirment donc pleinement celles de Yü. L'absorption continue est sensiblement constante dans le domaine considéré.

Quelques études théoriques faites par Milne (64), Oppenheimer (65), Epstein et Muskat (66), ont conduit à diverses lois de variation du coefficient d'absorption avec λ . Milne est arrivé à une loi en $\frac{1}{\lambda^3}$, les autres auteurs à des formules

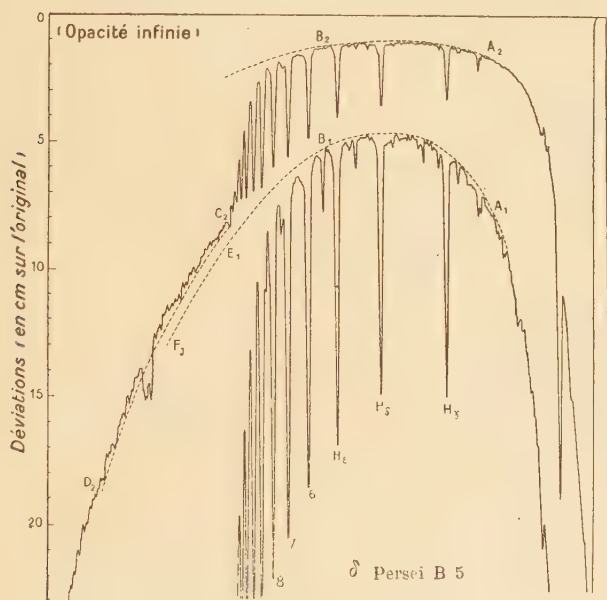


Fig. 36.

plus compliquées, mais conduisant à des courbes peu différentes. Ces formules donnent toutes un coefficient d'absorption décroissant vers les petites longueurs d'onde. Les résultats expérimentaux précédents, malgré leur incertitude, ne semblent pas cacher une décroissance aussi rapide.

On retrouve les résultats connus depuis longtemps et signalés plus haut au cours de l'étude des spectres d'émission.

sion : les raies de la série de Balmer cessent d'exister avant la limite de cette série et sont d'autant moins nombreuses qu'elles sont plus larges ; le spectre continu commence du côté rouge de la limite théorique de la série à laquelle il fait suite et son empiètement sur le domaine des raies est d'autant plus grand que les raies sont plus larges.

Le spectre continu de l'atome d'hydrogène en émission. —
Le spectre de certaines étoiles de type BO contient des

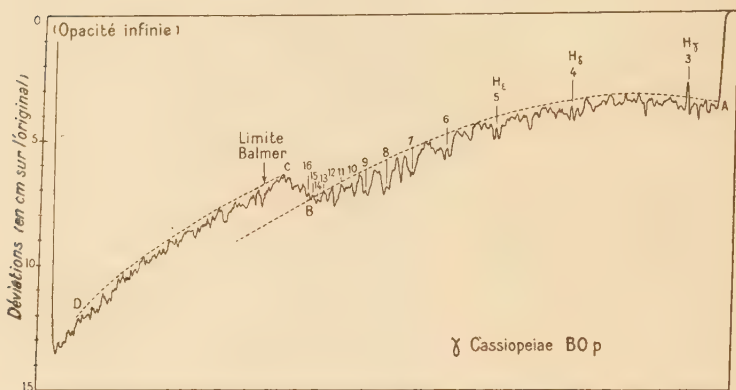


Fig. 37.

raies d'émission, et particulièrement les premières raies de la série de Balmer. En enregistrant au microphotomètre le spectre d'une étoile de ce type, γ Cassiopeiae (fig. 37), on retrouve avec une très grande netteté deux résultats déjà entrevus par Yü :

1° Chacune des raies brillantes de l'hydrogène se trouve au centre d'une large raie d'absorption de Balmer et l'on peut constater que l'émission se poursuit au moins jusqu'à la 9^e raie de la série de Balmer, mais de plus en plus faiblement ;

2° On doit s'attendre à ce qu'au voisinage de la limite de

la série de Balmer, le spectre de la photosphère de l'étoile soit modifié d'une part par l'absorption continue du spectre de fin de série correspondant aux raies d'absorption, d'autre part, par l'émission continue qui doit accompagner les raies

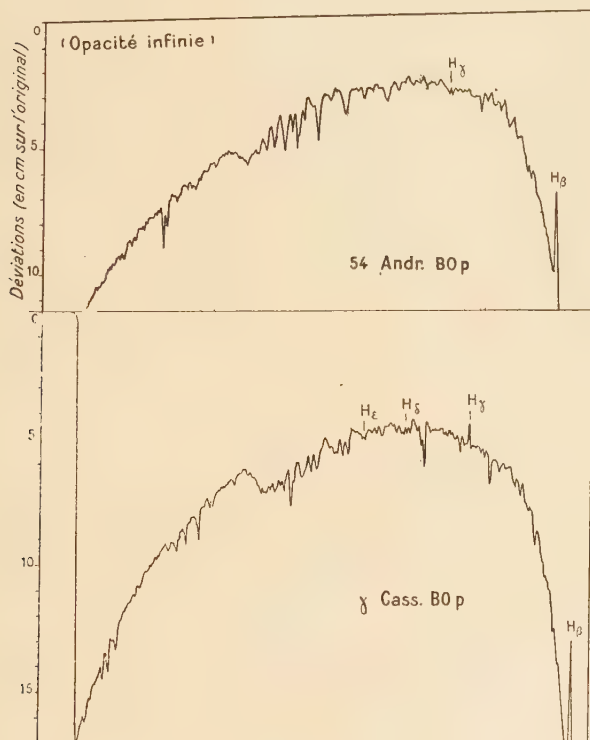


Fig. 38.

d'émission ; l'enregistrement montre que c'est l'émission continue qui l'emporte : la courbe pointillée AB représenterait le rayonnement de la photosphère et au delà des dernières raies discernables de Balmer on passe à la courbe CD ; l'écart entre CD et le prolongement de AB représente l'émission continue supplémentaire. D'une façon plus précise cet

écart correspond à la différence entre les effets combinés de l'émission et de l'absorption et non comme semble l'admettre implicitement Yü à l'émission seule : il n'est donc pas possible de tirer, avec Yü, des conclusions relativement à la répartition énergétique du spectre d'émission.

Nous avons pu photométrer le spectre d'une autre étoile BOp : 54 *Andromedæ*. La figure 38 reproduit cet enregistrement ainsi que celui de γ *Cassiopeiæ*, pris avec la même dispersion. L'émission continue de l'hydrogène apparaît bien sur le spectre de 54 *Andromedæ*, quoiqu'avec moins de netteté que pour le précédent : l'émission et l'absorption se compensent presque, si bien que le décrochement entre le tronçon de courbe qui précède la limite de Balmer et celui qui la suit est moins accusé.

CONCLUSIONS

Je résume les résultats principaux des recherches qui viennent d'être exposées.

1° Les caractères des spectres continus de l'atome et de la molécule d'hydrogène ont été établis et permettent de les différencier nettement ;

2° Dans le domaine spectral considéré, le spectre continu atomique peut se diviser en deux parties que l'on peut avec vraisemblance regarder respectivement comme les fonds continus faisant suite à la série de Balmer et à la série de Paschen. La répartition de l'énergie a été déterminée pour ces spectres : dans chacun d'eux, l'intensité varie très lentement avec la longueur d'onde.

L'augmentation de la largeur et la diminution du nombre des raies ont été étudiées en connexion avec l'empiètement du fond continu en deçà de la limite de la série, du côté des grandes longueurs d'onde : les formules théoriques données jusqu'ici, ne sont plus valables dans les conditions expérimentales envisagées ;

3° L'étude expérimentale de la répartition de l'énergie dans le spectre continu de la molécule et de ses variations avec les conditions de production du spectre a permis de contrôler et de développer la théorie du spectre moléculaire émise par Winans et Stueckelberg ;

4° Les résultats annoncés par Yü sur l'absorption continue de l'atome d'hydrogène dans les étoiles des types A et B ont été retrouvés par une méthode plus simple. La possibilité, signalée par Yü, de l'émission du spectre continu atomique par certaines étoiles BO a été vérifiée avec netteté sur deux étoiles à raies brillantes.

BIBLIOGRAPHIE

1. DOVE. — *Pogg. Ann.*, t. 104, 1858, p. 186.
2. MECKE. — *Handbuch der Physik*, t. 21, p. 634.
FINKELNBURG. — *Phys. Zts.*, t. 31, 1930, p. 1.
3. WINANS et STUECKELBERG. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, t. 14, 1928, p. 867.
4. CHALONGE et LAMBREY. — *C. R.*, t. 184, 1927, p. 1057 et t. 188, 1929, p. 1104; *Revue Optique*, t. 8, 1929, p. 332.
5. CHALONGE. — *C. R.*, t. 191, 1930, p. 128; *C. R.*, t. 192, 1931, p. 1551; *Bull. Soc. Phys.*, t. 2, 1931, p. 104 s.
CHALONGE et NY TSI-ZÉ. — *C. R.*, t. 190, 1930, p. 632.
6. CHALONGE et NY TSI-ZÉ. — *C. R.*, t. 189, 1929, p. 243; t. 190, 1930, p. 425; *J. Phys.*, t. 1, 1930, p. 416.
- 6'. CHALONGE et NY TSI ZÉ. — *Revue Optique*, t. 9, 1930, p. 145.
7. BAILLAUD et CHALONGE. — *Bull. Soc. Phys.*, t. 3, 1932, p. 53 s.
8. BALDET. — *Astron.*, t. 38, 1924, p. 383.
9. LAMBERT et CHALONGE. — *Revue Optique*, t. 6, 1926, p. 404.
CHALONGE et LAMBERT. — *Rev. Opt.*, t. 10, 1931, p. 405.
10. FABRY et BUISSON. — *J. Phys.*, t. 3, 1913, p. 196.
11. HARRISON. — *J. O. S. A. et R. S. I.*, t. 18, 1929, p. 492.
12. BOHR. — *Phil. Mag.*, t. 26, 1913, p. 17.
13. DUFOUR. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 9, 1906, p. 361.
14. Molecular Spectra and Molecular Structure. *Farad. Soc.*, 1929, p. 686.
15. WOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 102, 1922, p. 1.
16. BAY et STEINER. — *Zts. für Phys. Chem.*, t. 2, 1929, p. 146.
17. WOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 97, 1920, p. 455.
18. ARNULF et DUNOYER. — *Rev. Opt.*, t. 9, 1930, p. 510.
19. CREW et HULBURT. — *Phys. Rev.*, t. 28, 1926, p. 943.
20. ARAKATSU, OTA et KIMURA. — *Mem. of the Fac. of Sc. and Agric.*, Taihoku Imp. Univ., t. 5, n° 1.
21. STARK, GORCKE et ARNDT. — *Ann. der Phys.*, t. 54, 1917, p. 81.
22. HERZBERG. — *Ann. der Phys.*, t. 84, 1927, p. 565.
23. VOLKINGER. — *Ann. de Phys.*, t. 14, 1930, p. 15.
24. IVES. — *J. Frankl. Inst.*, t. 197, 1924, p. 147 et 399.
25. COBLENTZ. — *Sc. Pap. Bur. Stand.*, t. 15, 1920, p. 639.
26. PRIEST. — *Sc. Pap. Bur. Stand.*, t. 18, 1922, p. 221.
27. ROBERTSON et DEWEY. — *Phys. Rev.*, t. 31, 1928, p. 973.

28. KUDAR. — *Zts. f. Phys.*, t. 57, 1929, p. 705.
29. RAUSCH VON TRAUBENBERG, GEBAUER et LEWIN. — *Naturwiss.*, t. 18, 1930, p. 417.
30. HULBURT. — *Phys. Rev.*, t. 36, 1930, p. 13.
31. FINKELNBURG. — *Zts. f. Phys.*, t. 70, 1931, p. 375.
32. DUCLAUX et JEANTET. — *Rev. Opt.*, t. 2, 1923, p. 384.
33. L. et E. BLOCH. — *Rev. Opt.*, t. 5, 1926, p. 63.
34. HOPFIELD. — *Phys. Rev.*, t. 20, 1922, p. 573.
35. HUKUMOTO. — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, t. 18, 1929, p. 585.
36. HUKUMOTO. — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, t. 19, 1930, p. 301.
37. MORSE. — *Phys. Rev.*, t. 34, 1929, p. 63.
38. BRASEFIELD. — *Phys. Rev.*, t. 34, 1929, p. 431.
39. FINKELNBURG. — *Zts. f. Phys.*, t. 66, 1930, p. 345.
40. HORTON et DAVIES. — *Phil. Mag.*, t. 46, 1923, p. 872.
41. GEHRKE et LAU. — *Ann. der Phys.*, t. 76, 1925, p. 673.
42. FINKELNBURG. — *Zts. f. Phys.*, t. 62, 1930, p. 624.
43. LEMON. — *Nature*, t. 113, 1924, p. 127.
44. FREEMAN. — *Astr. J.*, t. 64, 1926, p. 122.
45. VENCOV. — *Ann. de Phys.*, t. 15, 1930, p. 133.
46. RICHARDSON. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 126, 1930, p. 487.
47. DIEKE et HOPFIELD. — *Phys. Rev.*, t. 30, 1927, p. 426.
48. HEITLER et LONDON. — *Zts. f. Phys.*, t. 44, 1927, p. 455.
49. SUGIURA. — *Zts. f. Phys.*, t. 45, 1927, p. 484.
50. GALE, MONK et LEE. — *Astr. J.*, t. 67, 1928, p. 89.
51. CONDON. — *Phys. Rev.*, t. 28, 1926, p. 1182.
52. BRASEFIELD. — *Phys. Rev.*, t. 33, 1929, p. 625.
53. RICHARDSON et DAVIDSON. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 125, 1929, p. 43.
54. RICHARDSON et DAVIDSON. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 131, 1931, p. 658.
55. YÜ. — *Lick. Obs. Bull.*, t. 12, 1926, p. 104.
56. YÜ. — *Lick. Obs. Bull.*, n° 422.
57. J. BAILLAUD. — *Bull. Astr.*, t. 4, 1924, p. 275.
58. HUKUMOTO. — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, t. 20, 1931, p. 178.
59. KAPLAN. — *Proc. Nat. Acad.*, t. 13, 1927, p. 760.
60. SEELIGER et POMMERENIG. — *Ann. der Phys.*, t. 59, 1919, p. 589.
61. BAY et STEINER. — *Zts. f. Phys.*, t. 59, 1930, p. 48.
62. BAY et STEINER. — *Zts. f. Phys.*, t. 45, 1927, p. 337.
63. LAWRENCE et EDLEFSEN. — *R. S. I.*, t. 1, 1930, p. 45.
64. MILNE. — *Phil. Mag.*, t. 47, 1924, p. 209.
65. OPPENHEIMER. — *Zts. f. Phys.*, t. 41, 1927, p. 268.
66. EPSTEIN et MUSKAT. — *Proc. Nat. Acad.*, t. 15, 1929, p. 405.
67. HOPFIELD. — *Ast. J.*, t. 72, 1930, p. 138.
68. VAN CITTERT. — *Rev. Opt.*, t. 6, 1926, p. 393.
69. CHALONGE et VASSY. — *C. R.*, t. 196, 1933, p. 1979.
70. FINKELNBURG. — *Phys. Zts.*, t. 34, 1933, p. 529.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Répartition de l'ozone dans l'atmosphère
terrestre.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 Juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

